Hydroxysalze aromatischer Säuren mit II-wertigen Metallen

INAUGURAL-DISSERTATION

der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

HANS BÜRKI
von Langnau (Bern)

Von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag des Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht angenommen

Bern, den 13. Juli 1950

Der Dekan:
Prof. Dr. André Mercier

Gekürzte, von der Fakultät genehmigte Fassung

BASEL
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1956

Hydroxysalze aromatischer Säuren mit II-wertigen Metallen

INAUGURAL-DISSERTATION

der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

HANS BÜRKI
von Langnau (Bern)

Von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag des Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht angenommen

Bern, den 13. Juli 1950

Der Dekan:
Prof. Dr. André Mercier

Gekürzte, von der Fakultät genehmigte Fassung

BASEL
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1956

B. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547620_0144

I. Über Zinkhydroxydflavianate

1. Einleitung.

Schon vor einiger Zeit haben wir in zwei vorläufigen Mitteilungen gezeigt, dass Zinksalze verschiedenster organischer Säuren zwischen die Schichten von Zinkhydroxyd eingelagert werden können und dass dabei Schichtenstrukturen mit u. U. sehr grossem Schichtenabstand entstehen[1]). *McEwan & Talib-Uddin* haben, von uns darauf aufmerksam gemacht, Versuche insbesondere über Verbindungen von Naphtolgelb in Zinkhydroxyd ausgeführt[2]).

Eine erste Untersuchung über diesen Gegenstand wurde im Herbst 1949 abgeschlossen. Aus äusseren Gründen konnten die Ergebnisse noch nicht im einzelnen publiziert werden. Einige der Daten sind in einer zusammenfassenden Arbeit über die Hydroxysalze zweiwertiger Metalle aufgenommen worden[3]).

Die Verbindungen sind in mancher Beziehung den Hydroxysalzen anorganischer Säuren sehr ähnlich; sie können aber auch als Einschlussverbindungen organischer Säuren bzw. von Salzen solcher Säuren in Metallhydroxyden aufgefasst werden[4]).

In einer ersten Untersuchung wurde zunächst die Möglichkeit der Bildung von solchen Einschlussverbindungen einer Reihe von sauren Farbstoffen mit Zinkhydroxyd geprüft. Von den uns von der Firma *J. R. Geigy*, Basel, in verdankenswerter Weise zur Verfügung gestellten Verbindungen erwies sich Naphtolgelb S, das Dinatriumsalz der Flaviansäure, am geeignetsten.

2. Versuchsmethodik.

a) Ausgangsmaterialien. Aus reinsten Zinksalzen (Nitrat, Chlorid und Sulfat) wurden mit kohlensäurefreiem Wasser Standardlösungen von meist 0,2-m. hergestellt. Vor der Fällung wurden sie mit dem gleichen Volumen Naphtolgelb-S-Lösung versetzt, so dass die Lösung 0,1-m. an Zinksalz war.

Die zur Fällung verwendete kohlensäurefreie Natronlauge (0,2-m.) wurde über Öllauge hergestellt und in mit Paraffin überzogenen Flaschen aufbewahrt.

Das Naphtolgelb S (Dinatriumsalz der 2,4-Dinitro-1-hydroxy-naphtalin-7-sulfosäure $C_{10}H_4O_8N_2SNa_2$,aq) wurde durch dreimaliges Umkristallisieren aus Wasser gereinigt und

---

[1]) *W. Feitknecht & H. Bürki*, Chimia **3**, 146 (1949); Experientia **5**, 154 (1949).

[2]) *D. M. C. McEwan* & Dr. *O. Talib-Uddin*, Nature **163**, 177 (1949); Bull. Soc. chim. France **1949**, D 37.

[3]) *W. Feitknecht*, Fortschr. chem. Forschg. **2**, 670—757 (1953).

[4]) *W. Schlenk jun.*, Fortschr. chem. Forschg. **2**, 92 (1951).

praktisch mineralsalzfrei erhalten. Eine für uns in freundlicher Weise durch die Fa. *J. R. Geigy AG.* von der gereinigten und über festem NaOH getrockneten Substanz durchgeführte Elementaranalyse ergab folgende Atomverhältnisse: N:S:Na = 2:1,96:1,015 (theoret. 2:2:1). Der Gehalt des Präparates an Natrium-flavianat ergab sich zu 92,9%, die fehlenden 7,1% entsprächen 1,5 Mol. Wasser pro 1 Flavianat.

b) Herstellung der Hydroxydflavianate. Am einfachsten lassen sich die Hydroxydflavianate durch unvollständige Fällung einer Natriumflavianat-haltigen Zinksalzlösung mit Lauge herstellen. Zinknitrat ist besser geeignet als Chlorid oder Sulfat, weil bei letzteren die Bildung von Hydroxychlorid oder -sulfat störend wirken kann. Die Zinkionenkonzentration der Lösung war im allgemeinen 0,1-m., die Flavianatkonzentration wurde zwischen ca. 0,003—0,5-m. variiert. Man kann auch so vorgehen, dass die Zinksalzlösung mit der flavianathaltigen Lauge gefällt wird. Hydroxydflavianat bildet sich nur, wenn die Lösung noch Zinkionen enthält, d. h. wenn unvollständig gefällt wird. Im allgemeinen wurde 40% der den Zinkionen äquivalenten Laugenmenge zugesetzt.

Hydroxydflavianate bilden sich auch bei der Umsetzung von Zinkhydroxyd mit Zinkflavianat. Näher verfolgt wurde die Reaktion nur für amorphes Zinkhydroxyd; sie wurde aber auch für β-$Zn(OH)_2$ festgestellt.

Die bei der Fällung entstehenden Produkte verändern sich beim Altern. Da sie leicht Kohlensäure aufnehmen, ist die Alterung in dicht schliessenden Gefässen vorzunehmen. Bei Zimmertemperatur eignen sich Reagensgläser, die zugeschmolzen werden, am besten. Bei erhöhter Temperatur wird das Glas von der Hydroxyverbindung unter Bildung von Zn_2SiO_4 (Willemit) angegriffen.

c) Morphologische Charakterisierung der Verbindungen. Die frisch gefällten oder nur kurze Zeit gealterten Verbindungen sind hochdispers und lassen sich nur mit Hilfe des Elektronenmikroskops charakterisieren. Zur Herstellung der elektronenmikroskopischen Präparate wurden die Niederschläge mit Wasser ausgewaschen und entsprechend verdünnt. Die frischen Fällungen werden hierbei ausgelaugt (s. später); da dieser Vorgang aber topochemisch erfolgt, dürfte sich die Teilchenform gleichwohl nicht verändern. Da die Kriställchen zu grössern Flocken aggregiert sind, mussten die Präparate vor dem Aufbringen auf die Trägerfolien durch Behandeln mit Ultraschall zerteilt werden. Dabei musste in Kauf genommen werden, dass u. U. auch weitere Zerteilung der Primärteilchen stattfand. Versuche, das Wasser durch Alkohol zu verdrängen und die Suspension auf Acetylcellulose zu präparieren, ergaben noch stärkere Aggregation. Die Fällungen waren stets sehr fein lamellar. Zur Erhöhung des Kontrastes wurden die Präparate in bekannter Weise schwach mit Gold bedampft (Schattenwirkung).

d) Röntgenographische Untersuchung. Zur Identifizierung der verschiedenen Verbindungen und zur Konstitutionsaufklärung wurden *Debye-Scherrer*-Aufnahmen in der üblichen Weise mit Cu-K_α-Strahlung in einer Kamera mit einem Durchmesser von 114,6 mm hergestellt.

Die Isolierung der Präparate für die röntgenographische Untersuchung bereitete z. T. Schwierigkeiten, da insbesondere bei frischen Fällungen das Zinkflavianat beim Wegwaschen der Mutterlauge teilweise aus den Einschlussverbindungen ausgelaugt wird. Daher wurde z. T. mit Aceton statt Wasser ausgewaschen. Am zweckmässigsten erwies es sich, die Niederschläge in einem Glasfiltertiegel auf einen Papierfilter abzusaugen, durch Abpressen auf einen zweiten Filter möglichst viel Mutterlauge zu entfernen und das Präparat in einem Exsikkator zu trocknen. Die blätterige bzw. nadelige Ausbildung der Einschlussverbindungen hatte zur Folge, dass sich die Teilchen bei diesem Vorgehen öfters parallel zur Unterlage orientierten und zu einem dichten Film zusammenlagerten. Aus diesem Verhalten ergab sich die Möglichkeit, Ausschnitte aus solchen Filmen bei der Herstellung der Röntgenaufnahmen in bestimmten Richtungen zum Röntgenstrahl zu orientieren.

e) Die Ermittlung der Zusammensetzung der Einschlussverbindungen geschah nach zwei Methoden.

Bei der direkten Analyse wurde im isolierten Bodenkörper der Flavianatgehalt durch Elementaranalyse ermittelt[5]). Es ist jedoch schwierig, die hochdispersen frischen Fällungen unzersetzt frei von Mutterlauge zu erhalten. Ihre Zusammensetzung passt sich rasch dem während des Auswaschens sich verändernden Lösungsmilieu an. Die Methode ist daher nur bei gealterten und besser kristallinen Verbindungen geeignet.

Bei der „Restanalyse" wurde die Zusammensetzung der Mutterlauge nach erfolgter Fällung und evtl. Alterung ermittelt. Aus der bekannten Zusammensetzung der Ausgangslösungen und dem Mischungsverhältnis lässt sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers berechnen. Bei dieser Methode fällt der Auslaugefehler weg. Sie erfasst auch die durch den Bodenkörper adsorbierten Ionen, lässt demnach in unserem Falle die Plättchen oben und unten wahrscheinlich in flavianatbedeckten $Zn(OH)_2$-Schichten enden. Beim Präparieren zur direkten Analyse dagegen bilden mehr oder weniger blanke Hydroxydschichten die Kristallgrenzen. In beiden Fällen ist die gesuchte Zusammensetzung im Kristallinnern von der mitanalysierten Randzusammensetzung verschieden. Der so begangene Randfehler wird umso grösser, je dünner die Plättchen sind. Die „Restmethode" hat jedenfalls den Vorteil grösserer Definiertheit. — Wenn mehr als die Hälfte des zu analysierenden Stoffes aus der Lösung verschwindet, so geht aus rein rechnerischen Gründen der Restanalysenfehler prozentual verkleinert ins Resultat ein, andernfalls vergrössert.

Die einzelnen Bestandteile wurden nach folgenden Methoden ermittelt:

Nach Abrauchen mit Schwefelsäure und Verglühen der organischen Reste wurde das Zink elektrolytisch aus alkalischer Lösung abgeschieden.

Die Bestimmung des Flavianates erfolgte kolorimetrisch (*Pulfrich*-Photometer). Zur Aufnahme der Eichkurven diente das gereinigte Natriumflavianat, dessen Zusammensetzung auf Grund der Elementaranalyse genau bekannt war. Es wurde im Spektralbereich maximaler Extinktion gemessen, d. h. unter Verwendung von Filter Nr. 1. Die Lösungen wurden auf eine Konzentration um 10^{-5}-n. in 1-m. NaOH verdünnt, was einer Extinktion $> 1{,}5$ entspricht. In diesem Gebiet wurden die Ablesefehler am kleinsten. Stets wurde aus je 6 Ablesungen das Mittel genommen. Die durch Einstellfehler bedingte Ungenauigkeit der Mittelwerte ist $\pm$ ¼ %.

3. Die frischgebildeten Produkte.

a) Allgemeine Charakterisierung der Fällungen aus flavianathaltiger Zinksalzlösung. Das Ergebnis der unvollständigen Fällung von flavianathaltiger Zinksalzlösung hängt stark von der Natur des Anions des Zinksalzes ab. Bildet dieses zu stabile Hydroxysalze, so können sich diese an Stelle von Hydroxyflavianat bilden. Von den verwendeten Zinksalzen, Sulfat, Chlorid, Nitrat bildet das erste die stabilsten, das letzte die unbeständigsten Hydroxysalze.

Aus einer Zinksulfatlösung mit einem Flavianatgehalt bis mindestens 0,04-m. bildet sich bei der üblichen Fällung mit 40-proz. NaOH Zinkhydroxysulfat. Bei höheren Flavianatgehalten (0,05- und 0,065-m.) entstehen Gemische von Hydroxysulfat und Hydroxydflavianat und bei 0,13-m. wurde schliesslich reines Hydroxydflavianat festgestellt. Dessen Schichtabstand (s. später) und in vermehrtem Masse noch dessen Flavianatgehalt sind jedoch niedriger als bei unter gleichen Bedingungen aus $Zn(NO_3)_2$ gefällten Präparaten.

Die frische Fällung aus einer Chloridlösung mit kleinem Flavianatgehalt enthält praktisch alles Flavianat, ist aber noch chloridhaltig. Erst wenn nicht mehr alle Flavianationen vom Niederschlag gebunden werden können, ist dieser frei von Chlorid.

Da die basischen Zinknitrate die organischen Hydroxysalze am wenigsten konkurrenzieren, haben wir uns am eingehendsten mit den Fällungen aus Nitratlösung befasst.

---

[5]) Die Elementaranalysen wurden für uns in verdankenswerter Weise von der Fa. *J. R. Geigy* in Basel durchgeführt.

Fällt man, wie unter 2b) beschrieben, eine naphtolgelbhaltige Zinknitratlösung unvollständig mit Natronlauge, so entsteht ein Niederschlag, der bei kleinem Flavianatgehalt gelb, bei höherem orange bis rotorange gefärbt und sehr voluminös ist. Die sich bei freier Sedimentation einstellenden Fällungsvolumina nehmen mit steigendem Flavianatgehalt bis zu einem Höchstwert zu. Dieser wird bei etwa derselben Konzentration erreicht wie der Sättigungswert (s. später) des Bodenkörpers an Flavianat. Die bei höherer Flavianatkonzentration erhaltenen Fällungen lassen sich im Gegensatz zu den übrigen zu sehr dünnen, zusammenhängenden Schichten abnutschen. Dies ist wohl, wie das hohe Sedimentationsvolumen, eine Folge stärkerer Laminarität. Die ausgewaschenen und zentrifugierten Niederschläge sind nach dem Trocknen orange bis braune Klumpen mit meist glasigem Bruch.

Die elektronenmikroskopischen Bilder lassen erkennen, dass diese Fällungen aus sehr dünnen und unregelmässig umrandeten Filmstücken bestehen, die zu faltigen Gebilden eintrocknen (vgl. Fig. 1a).

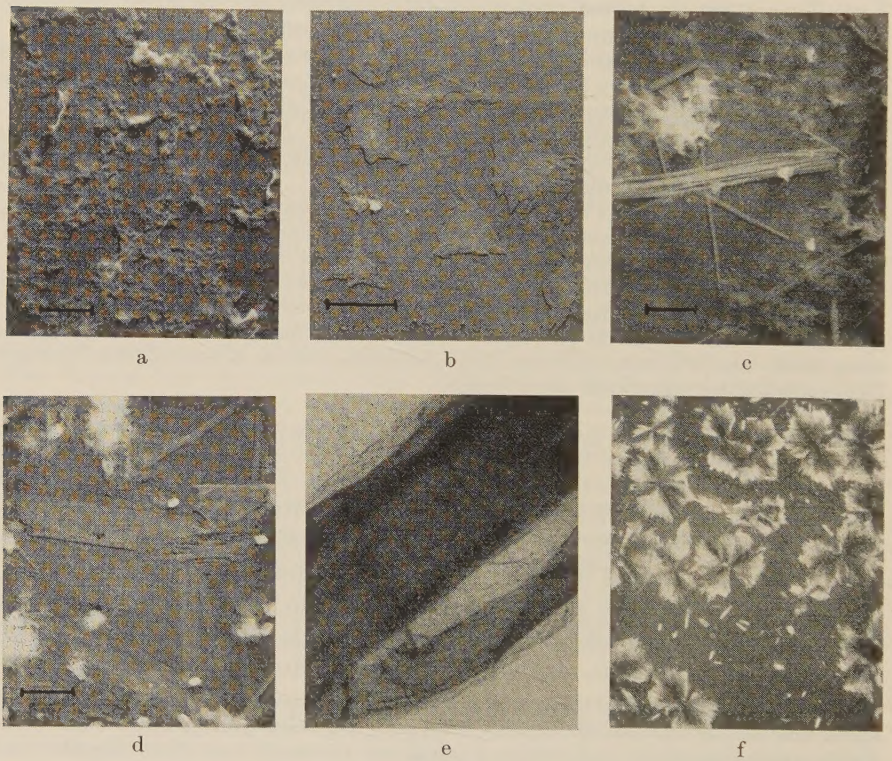


Fig. 1.

a) Frischgefälltes Hydroxydflavianat (α_1-Form; 7000×).

b) Kurz gealtertes (1 Woche bei 50°) Hydroxydflavianat (α_2-Form der 19,5-Å-Verbindung; 9000×).

c) 3 Monate gealtertes Hydroxydflavianat (α-Formen neben vollkristalliner 19,5-Å-Verbindung; 7000×).

d) 8 Tage bei 70° gealtertes Hydroxydflavianat (α-Formen neben vollkristalliner 19,5-Å-Verbindung und wenig Zinksilikat; 7000×).

e) Fasern der vollkristallinen 19,5-Å-Verbindung, 22 Monate gealtert (140×).

f) Vollkristalline 16,4-Å-Verbindung (ca. 100×). (Die Figuren a, c und e stammen von derselben Versuchsreihe.)

Die sehr linienarmen Röntgendiagramme zeigen nur einen verbreiterten Reflex mit sehr kleinem, und 3 weitere etwas schärfere Reflexe mit grösserem Ablenkungswinkel. Diese Diagramme lassen auf eine stark fehlgeordnete Doppelschichtenstruktur (α_1-Form[6])) schliessen. Der innerste Reflex wird als 001 betrachtet, die übrigen können als hexagonale hk0 indiziert werden. Aus der Lage von 001 kann der Schichtenabstand berechnet werden, aus den hk0 der Abstand der Zinkionen in den Zinkhydroxydschichten, die Maschenweite der Schichten. Der Schichtenabstand (c′) variiert zwischen ca. 14,2 und 19,5 Å, der Zinkionenabstand in den Schichten beträgt a′ = 3,11 Å (vgl. Fig. 2).

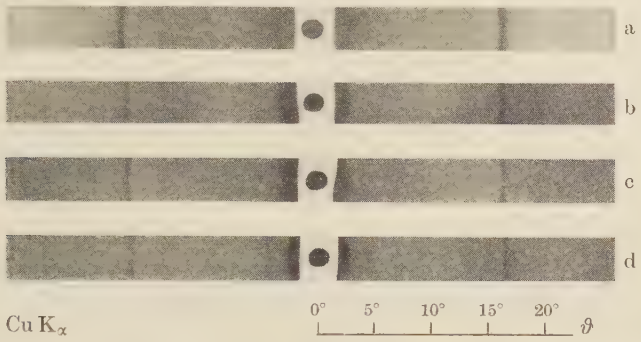


Fig. 2.

Debye-Scherrer-Diagramme aus der kontinuierlichen Reihe der α_1-Zinkhydroxydflavianate. Schichtenabstände: a) 14,2 Å; b) 16,2 Å; c) 17,9 Å; d) 19,5 Å. Von den hk0-Reflexen ist nur der innerste (100) abgebildet.

Daraus schliessen wir, dass in diesen frischen Fällungen zwischen Schichten von Zinkhydroxyd solche von Flavianat eingelagert sind. Der Zinkionenabstand ist, wie nach früheren Feststellungen zu erwarten[7]), etwas kleiner als beim hypothetischen Zinkhydroxyd mit C6-Typ mit einem a von 3,18 Å. Der Schichtenabstand ist auch beim kleinsten Flavianatgehalt mit ca. 14,2 Å wesentlich grösser als bei allen bis dahin gefundenen Doppelschichtenstrukturen. Die *Röntgen*-Diagramme der flavianatärmsten Fällungen enthalten auch noch einen Reflex (d = 9,5 Å) eines hochbasischen Nitrates vom α-Typ.

b) Die Umsetzungsprodukte von amorphem und von β1-Zinkhydroxyd mit Zinkflavianat. In orientierenden Versuchen wurden amorphes und β1-Zinkhydroxyd mit Zinkflavianat umgesetzt bei einer Flavianatkonzentration, die zu der 19,5 Å-Verbindung führte. Eine Umsetzung findet nur statt, wenn die Lösung in genügender Konzentration Zinkionen enthält; Natriumflavianat allein reagiert nicht.

Versetzt man verdünnte Zinknitratlösung mit Natronlauge, so fällt amorphes Zinkhydroxyd aus. Gibt man zu einem unvollständig gefällten Gemisch eine genügende Menge Natriumflavianat, so besteht der Bodenkörper, auch wenn er rasch isoliert wird, aus Hydroxydflavianat. Das Röntgendiagramm zeigt mehrere Basisreflexe, was auf einen etwas höhern Ordnungsgrad schliessen lässt.

Die Reaktion $Zn(OH)_{2\,am} + n\,Zn^{\cdot\cdot} + nFla^{\prime} \rightarrow Zn(OH)_2,\ n\,ZnFla$ (untersucht für n = 0,315) erfolgt demnach sehr rasch. Die grosse Geschwindigkeit dieser Reaktion lässt darauf schliessen, dass im amorphen Zinkhydroxyd die Schichten bereits vorgebildet

[6]) *W. Feitknecht*, Kolloid-Z. **92**, 257 (1940); **136**, 52 (1954).

[7]) *W. Lotmar & W. Feitknecht*, Z. Krist. A **93**, 368 (1936).

sind[8]). Flavianat- und Zinkionen werden beidseitig an den Schichten adsorbiert, diese ordnen sich und lagern sich parallel zusammen[9]).

β1-Zinkhydroxyd entsteht, wenn eine Suspension des amorphen $Zn(OH)_2$ in stark verdünnter Zinknitratlösung unter Schütteln altert[10]). Es bildet mikroskopisch sichtbare, dünne rhombische Plättchen (und dürfte aus rhombisch deformierten Zinkhydroxydschichten aufgebaut sein).

Versetzt man eine zinknitrathaltige Suspension von β1-$Zn(OH)_2$ mit Natriumflavianat, so dass $c_{Fla''} = 0{,}027$-m. ist, so wandelt sich das Hydroxyd innert wenigen Tagen unter vollständiger Erhaltung der äussern Form topochemisch in Hydroxydflavianat um und zwar bildet sich eine α_2-Form der 19,5 Å-Verbindung mit noch mehr und intensivern Basisreflexen als bei der Bildung aus amorphem Hydroxyd. Dieses Präparat wird, wohl als Folge der Grösse der Teilchen, durch Wasser nur sehr langsam ausgelaugt.

Die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Hydrolyseprodukte von $Zn(NO_3)_2$–basisches Nitrat reagiert unter den eingehaltenen Bedingungen überhaupt nicht – wurde zur quantitativen Bestimmung derselben in Gemischen ausgenützt, ähnlich auch bei $ZnCl_2$[10]). Bei geeigneter Wahl von Art und Menge des sauren Farbstoffs dürften sich auch in anderen basischen Fällungen leicht — auf kolorimetrischem Wege — Alterungsvorgänge verfolgen lassen.

c) Zusammensetzung und Schichtenabstand der α_1-Zinkhydroxydflavianate. Zur Berechnung der Anzahl n der Molekeln Zinkflavianat, die von 1 $Zn(OH)_2$ im Bodenkörper gebunden werden, wurde der Flavianatgehalt der α_1-Zinkhydroxydflavianate bei einer Fällungsreihe aus Zinknitratlösung nach der Restmethode bestimmt.

Ist in der Zinksalzlösung die Anfangskonzentration des Flavianates klein, so verschwindet dieses bei unvollständiger Fällung mit NaOH vollständig aus der Lösung. Bei grösseren Flavianatmengen wird nicht alles Flavianat vom Bodenkörper aufgenommen.

In Tab. 1 sind einige Daten zusammengestellt; in Fig. 3 sind die vollständigen Versuchsergebnisse einer Fällungsreihe mit 0,1-m. Zinknitratlösung und Zugabe von 40% der äquivalenten Laugenmenge graphisch wiedergegeben.

Tabelle 1.

Beziehung zwischen Flavianatgehalt der Lösung, Zusammensetzung des Bodenkörpers und Schichtenabstand.

Konz. der Fla^{2-} in Ausgangslösung (m.)	Konz. der Fla^{2-} nach Fällung (m.)	n	Schichtenabstände in Å
0,0026	—	0,065	14,2
0,0052	—	0,130	15,3
0,01175	0,00113	0,254	16,2
0,0196	0,00583	0,286	18,3
0,0274	0,0106	0,316	19,5
0,0392	0,0190	0,315	19,5
ca. 0,26*)	0,202		19,5
ca. 0,5**)	0,322		24,2

*) Ca. 0,074-m. $Zn(NO_3)_2$ zu ca. 67% gefällt, 85°.
**) Ca. 1-m. $Zn(NO_3)_2$ zu ca. 5% gefällt, 95°.

Aus Fig. 3 ersieht man, dass bis zu einer Zusammensetzung des Bodenkörpers von ca. $Zn(OH)_2$, 0,2 ZnFla das Flavianat praktisch vollständig aus der Lösung aufgenommen wird. Anschliessend nimmt n mit steigendem Flavianatgehalt der Lösung zu, um bei einer

[8]) *W. Feitknecht & H. Weidmann*, Helv. **26**, 1917 (1943).

[9]) Über die Umsetzung von Flavianat mit chloridhaltigem α-Zinkhydroxyd und Zinkhydroxychloriden vgl. *W. Feitknecht*, Kolloid-Z. **136**, 52 (1954).

[10]) *W. Feitknecht*, Helv. **32**, 2294 (1949).

Flavianatkonzentration von ca. 0,011-m. einen Sättigungswert zu erreichen, entsprechend einer Zusammensetzung $Zn(OH)_2$, 0,315 ZnFla.

Im übrigen ist die Zusammensetzung des Bodenkörpers unterhalb des Sättigungswertes auch von der Fällungsart abhängig; so wird bei sehr raschem Fällen weniger Flavianat aufgenommen. Ferner wird hier bei sonst gleichen Fällungsbedingungen bei gleicher Endkonzentration von Flavianat aber kleinerer Zinkionenkonzentration weniger Flavianat gebunden.

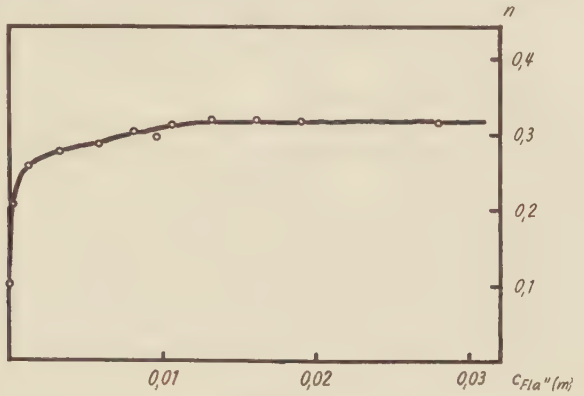


Fig. 3.

Abhängigkeit des Flavianatgehaltes des Bodenkörpers (n = Mole ZnFla pro 1 $Zn(OH)_2$) von der Konzentration der überstehenden Lösung.

Der Schichtenabstand nimmt (vgl. Tab. 1 und Fig. 4) mit steigendem Flavianatgehalt des Bodenkörpers kontinuierlich von 14,2 auf 19,5 Å zu. Aus der Fig. ist ersichtlich, dass er für $n \lesssim 0{,}23$ c′ mit sinkendem n nur wenig, von 16 auf 14,2 Å abnimmt. Wir möchten dies so deuten, dass für $n < 0{,}23$ der Bodenkörper neben der Einschlussverbindung noch amorphes Zinkhydroxyd und hochbasisches Hydroxynitrat enthält, die auf dem Röntgendiagramm nur teilweise feststellbar sind.

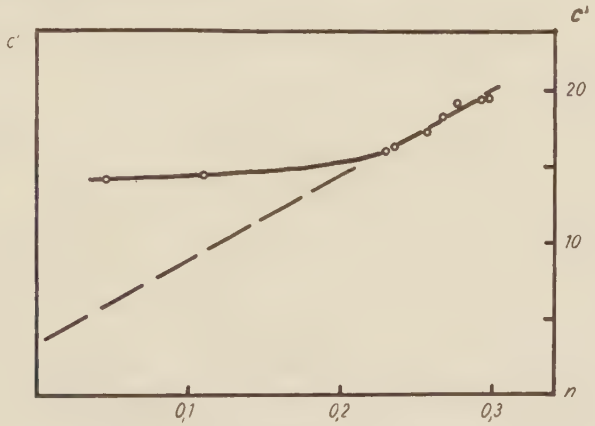


Fig. 4.

Abhängigkeit des Schichtenabstandes (c′) vom Flavianatgehalt n des Bodenkörpers.

Von einem n von ungefähr 0,23 an steigt c′ mit wachsendem n linear an, um bei $n \simeq 0{,}31$ einen Grenzwert von 19,5 Å zu erreichen. Diese Verbindung ist über ein grösseres Konzentrationsintervall beständig.

McEvan & Talib-Uddin[2]) fanden bei hohem Flavianatgehalt der Lösung eine weitere Verbindung mit einem Schichtenabstand von 24,4 Å. Wir erhielten sie ebenfalls beim Fällen einer siedeheissen 1,2-m. $Zn(NO_3)_2$-Lösung mit 0,52-m. Na_2Fla mit wenig 0,2-n. NaOH (Tab. 1). Beim Abnutschen lagerten sich die Teilchen besonders ausgeprägt parallel zur Filterebene und das eingetrocknete Präparat bestand aus einem gelben Film. Das Röntgendiagramm des nicht ausgewaschenen Präparates zeigte die ersten fünf Ordnungen der Basisreflexe mit grosser Intensität, daneben noch weitere schwächere Basisreflexe höherer Ordnung[11]). Bei dieser hohen Flavianatkonzentration und höherer Temperatur entstand demnach schon als erstes Fällungsprodukt die besser kristalline α_2-Form. Der Schichtenabstand ergab sich zu 24,2 Å in guter Übereinstimmung mit dem von *McEvan & Talib-Uddin* angegebenen Wert.

Wie schon erwähnt, wird den flavianatreicheren Hydroxydflavianaten durch Wasser, nicht aber durch Aceton, Zinkflavianat entzogen. Beim Auslaugen eines Präparates der 19,5-Å-Verbindung mit wenig Wasser (einmaliges Auswaschen) entsteht ein Gemisch des unveränderten Ausgangsmaterials mit einer Verbindung von $c = 16{,}1$ Å. Schon nach viermaligem Auswaschen besteht das Präparat nur noch aus der 16,1-Å-Verbindung, die auch durch fortgesetztes Auswaschen nicht mehr verändert wird. Das Röntgendiagramm weist drei Basisreflexe auf, d. h. beim Auslaugen der α_1-Form der 19,5-Å-Verbindung entsteht demnach eine α_2-Form der 16,1-Å-Verbindung. Diese bildet in der Reihe der kontinuierlichen Übergänge eine ausgezeichnete Stufe. Aus der Fig. 3 ergibt sich, dass sie ungefähr die Zusammensetzung $Zn(OH)_2$, 0,25 ZnFla haben dürfte.

4. Die Alterung der frischgefällten Hydroxydflavianate.

Über die Alterung der durch Fällen erhaltenen Hydroxydflavianate liegen nur wenige verwertbare Versuche vor. Die Erscheinungen sind verschieden bei den Fällungen, die nicht genügend Flavianat zur Bildung der 16,1-Å-Verbindung enthielten (überstehende Lösung nach Fällung praktisch flavianatfrei), den Fällungen, bei denen im frischen Zustand der Schichtenabstand zwischen 16,1 und 19,5 Å betrug (flacher Teil der Kurve in Fig. 3, Konzentration der Flavianationen ($c_{Fla''}$) kleiner als ca. 0,01-m.) und den Fällungen mit einem Schichtenabstand von 19,5 Å (waagrechter Teil der Kurve Fig. 3, Konzentration der Flavianationen ($c_{Fla''}$) grösser als ca. 0,01-m.).

a) Fällungen mit Unterschuss an Flavianat. Die wichtigsten Resultate der Alterungsversuche von Fällungen aus Nitratlösung mit einem Unterschuss an Flavianat sind in der Tab. 2 zusammengestellt.

Die Konzentration der Ionen in der überstehenden Lösung wurde nicht bestimmt. Die angegebenen Werte $c_{Zn^{\cdot\cdot}}$ und $c_{Fla''}$ wurden für reines $Zn(OH)_2$ als Bodenkörper berechnet, $c'_{Zn^{\cdot\cdot}}$ und $c'_{Fla''}$ dagegen für reines Zink-Hydroxydflavianat. $c'_{Fla''}$ ergibt sich negativ, als Defizit.

In den Versuchen mit * wurde 0,1-m. $Zn(NO_3)_2$ mit 0,2-m. NaOH zu 40% gefällt, in den übrigen ausnahmsweise 0,074-m. $Zn(NO_3)_2$ zu 54%. Zudem war bei den *-Versuchen das Flavianat in der NaOH, bei den übrigen wie üblich im $Zn(NO_3)_2$ gelöst. Dies dürfte der Grund sein, dass trotz gleicher Flavianatmenge und grösserer Zinkionenkonzentration der Schichtenabstand bei diesen Versuchsreihen kleiner war.

Die farbstoffarmen frischen Fällungen sind wohl zweiphasig, enthalten neben Hydroxydflavianat noch amorphes Hydroxyd. Dieses ist auch ohne Flavianat das anfängliche Fällungsprodukt. Es geht hier innert weniger Tage über α-Hydroxynitrat

[11]) Vgl. Fig. 1c der folgenden Arbeit (II).

(αH.N.) in Hydroxynitrat II (H. N. II) über, wobei makrokristallines β-$Zn(OH)_2$ als instabile Zwischenstufe auftreten kann. Naphtolgelb verhindert diese Sukzession zugunsten von ZnO. Mit steigender Flavianatmenge verlangsamt sich die Bildung von ZnO (Versuche I, III, V).

Tabelle 2.

Alterungsprodukte bei Unterschuss von Flavianat.

Nr.	Dauer	$c_{Fla''} \cdot 10^3$	$c_{Zn^{\cdots}} \cdot 10^2$	$c'_{Fla''} \cdot 10^3$	$c'_{Zn^{\cdots}} \cdot 10^2$	c′(Å)	Beimengungen
I	0	0,9	2,4	−5,4	2,0	15,7	
	5 h	0,9	2,4	−4,7	2,4	14,4	ZnO
II*	0	1,9	4,3	−3,7	3,8	14,2	α H.N.
	24 h	1,9	4,3	−3,1	3,8	13,2	α H.N.
	63 h	1,9	4,3	−2,9	3,7	12,8	H.N. II
	23 d	unverändert					
III	0	1,9	2,4	−4,2	1,9	15,2	
	5 h	1,9	2,4	−3,8	2,0	14,4	
	72 h	1,9	2,4	−3,6	2,2	14,1	ZnO
	27 d	1,9	2,4	−3,4	2,2	13,7	ZnO
IV*	0	3,7	4,3	−2,0	3,8	14,6	
	24 h	3,7	4,3	−2,0	3,8	14,6	
	23 d	3,7	4,3	−2,2	3,9	14,8	ZnO
V	0	3,7	2,4	−2,4	1,9	15,2	
	72 h	3,7	2,4	−2,3	1,9	15,0	
	27 d	3,7	2,4	−2,3	2,1	15,0	ZnO

Aus der Zusammenstellung ergibt sich, dass bei grossem Flavianatmangel der Schichtabstand beim Altern kleiner wird, jedoch schon bei immer noch beträchtlichem Unterschuss, wie bei den Versuchen IV und V, beinahe unverändert bleibt. Zu erwarten gewesen wäre nach Fig. 3 und 4 eher eine Zunahme der Schichtabstände über 16,1 Å hinaus, denn durch teilweise Umwandlung des Bodenkörpers in ZnO oder basisches Nitrat nimmt die Menge des flavianatkonsumierenden Hydroxydes ab, und zudem wird die anfangs farblose Lösung gelb. Die Vorgeschichte – hier flavianatarmes Bildungsmilieu und Alterung – scheint eben von grossem Einfluss auf den Charakter der α-Verbindung zu sein.

b) Fällungen im Übergangsgebiet 16,1 Å/19,5 Å. Genügt die Flavianatmenge, um den ganzen Bodenkörper in das 16,1-Å-Hydroxydflavianat überzuführen, so bilden sich beim Altern der Fällungen aus Nitratlösung keine rein anorganischen Verbindungen mehr.

Bei sehr kleiner Konzentration der Lösung an Flavianat (in der Nähe des 1. Knickpunktes der Kurve Fig. 4, $c_{Fla''} \sim 5 \cdot 10^{-4}$ – m.) wandelte sich die Fällung sehr langsam im Laufe von ca. 1 Jahr — in eine rotorange Verbindung um, die in fächerartig aggregierten, bis ca. 0,1 mm langen Nädelchen kristallisierte (Fig. 1f).

Das Röntgendiagramm dieser vollkristallinen Verbindung ist sehr linienreich und lässt auf einen Schichtenabstand von 16,4 Å schliessen.

Bei kürzeren Alterungszeiten und etwas höherer Flavianatkonzentration wurde eine allmähliche Zunahme des Schichtenabstandes beobachtet (vgl. Tab. 3).

Tabelle 3.

Zunahme des Schichtabstandes beim Altern im mittleren Kurventeil. Fällungen aus $Zn(NO_3)_2$.

Versuch Nr.	VI	VII	VIII
Flavianatkonz. $\times 10^3$ . . .	1—2	4	7—9
Zinkkonz. $\times 10^2$ . . .	3,6	3,6	3,5
ungealtert	16,2 Å	17,3 Å	18,4 Å
ca. 2 Tage alt	16,8 Å	17,7 Å	19,0 Å
96 Tage alt	18,0 Å	—	21,8 Å

Bemerkenswert ist der mit 21,8 Å über den Sättigungswert von 19,5 Å hinausgewachsene Schichtenabstand in Versuch VIII. Die frische Fällung besitzt auch bei der 20fachen Flavianatkonzentration noch einen Schichtabstand von 19,5 Å (Tab. 1), und das Endprodukt der Alterung bei 50° ist auch bei der 4fachen Flavianatkonzentration noch die vollkristalline 19,5-Å-Stufe. Ein solcher „seltener" Schichtabstand — 20,7 Å — wurde einzig noch bei einem über amorphes Zinkhydroxyd hergestellten 4 Tage alten Hydroxydflavianat aus dem Sättigungsbereich beobachtet.

c) Fällungen im Sättigungsgebiet der 19,5-Å-Verbindung. Im Gebiet des oberen Knickpunktes der Kurve Fig. 3 (c_{Fla^-} = 0,01-m.) wurde ein Ansatz aus $ZnCl_2$ über längere Zeit beobachtet.

Die voluminöse Fällung wurde im Verlaufe von Wochen immer viskoser und war nach etwa 3 Monaten in eine gelbe Gallerte übergegangen.

Elektronenmikroskopisch ergibt sich, dass die dünnen Häute zunächst in dickere unregelmässig umrandete, z. T. ausgesprochen dreieckige Plättchen überzugehen beginnen (Fig. 1 b). Nach längerer Zeit erscheinen auf den elektronenmikroskopischen Bildern nebstdem z. T. parallel verknüpfte Nadeln. Eine Aufnahme nach drei Monaten Alterung gibt ein Bild wie Fig. 1 c, auf dem die drei morphologisch unterscheidbaren Formen deutlich zu erkennen sind.

Die zunächst nur elektronenmikroskopisch erkennbaren Faserbänder wurden im Laufe von einigen Monaten z. T. mehr als 1 cm lang (Fig. 1 e), aber auch bei sehr langer Alterung (bis ca. 8 Jahre) fand keine vollständige Umwandlung des Bodenkörpers in die faserige Form statt. Die Veränderungen der Röntgendiagramme beim Übergang der α_1-Form der 19,5-Å-Verbindung in die vollkristalline Form sind aus der Fig. 5 ersichtlich.

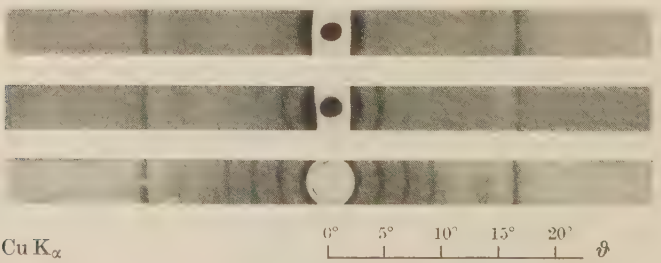


Fig. 5.

Debye-Scherrer-Diagramme von 3 Stadien der Alterung des Zinkhydroxydflavianates mit $c' = 19{,}5$ Å. a) α_1; b) α_2; c) vollkristallin.

Das Röntgendiagramm der blättrigen (α_2)-Form weist neben einer Reihe von Basis- nur Prismenreflexe auf. Der Schichtenabstand ergibt sich zu 19,5 Å. Die faserige Form gibt ein linienreiches Röntgendiagramm, allerdings mit ziemlich flauen Pyramidenreflexen. Für den Abstand der Schichten, die parallel zur Faserebene verlaufen, ergibt sich ebenfalls ein Wert von 19,5 Å. Bei den blättrigen Anteilen der Gemische dürfte es sich um eine fehlgeordnete, bei den faserigen um die geordnete Form ein und derselben Verbindung handeln. Auch bei andern Hydroxysalzen sind Verbindungen festgestellt worden, die in einer ungeordneten und einer geordneten Form auftreten, so z. B. bei den Kobalthydroxynitraten[12]).

Ähnlich wie bei diesen scheint ferner die Alterung der aus Einzelschichten oder Paketen von solchen bestehenden α_1-Form nach zwei verschiedenen Mechanismen erfolgen zu können. Zunächst können sich durch Zusammenlagerung die grösseren dickeren Schichtenpakete der α_2-Form bilden. Nebstdem können in der Lösung Keime der vollkristallinen geordneten Form entstehen, die auf Kosten der sich wieder auflösenden α-Formen weiterwachsen. Dabei ist die Auflösung der geordneteren Teilchen langsamer und kann so langsam werden, dass es während der Beobachtungszeit zu keiner vollständigen Umwandlung kommt.

Bei erhöhter Temperatur erfolgt die Umwandlung der 19,5-Å-Verbindung ähnlich, jedoch bedeutend rascher.

Es wurden zwei Fällungen aus Zinkchloridlösung bei einer Flavianatkonzentration der überstehenden Lösung von 0,019-m. und 0,038-m. in Reagensgläsern eingeschmolzen und bei 50°, 70° und 90° in einem Thermostaten gealtert.

Die fortschreitende Umwandlung liess sich wiederum an der Aufhellung der Niederschläge und am allmählichen Erstarren zu einer Gallerte erkennen. Diese Entwicklung lief bei 90° grössenordnungsmässig zehnmal rascher ab als bei 50°, bei der niedrigeren Flavianatkonzentration rund doppelt so rasch wie bei der höheren. Bei 90° wandelte sich die Gallerte bei der kleineren Flavianatkonzentration schon nach 3 Tagen, bei der höheren ungefähr doppelt so langsam in einen weissen sandigen Bodenkörper um, der sich als Zn_2SiO_4 (Willemit) erwies.

Elektronenmikroskopisch war wiederum zunächst die Bildung grösserer unregelmässiger Plättchen zu erkennen, die z. T. besonders ausgeprägt dreieckige Formen zeigten. Etwas später traten schmale, längs aufspaltende Bänder auf. Diese Bänder bildeten sich bei gleicher Temperatur rascher bei der niedrigen Flavianatkonzentration. Sie blieben im Unterschied zu denjenigen bei Zimmertemperatur so schmal und dünn, dass sie nur elektronenmikroskopisch erkennbar waren (Fig. 1 d). Bevor die Umwandlung der α- in die vollkristalline Form vollständig war, begann auch bei 70° bereits die Ausscheidung von Zinksilikat (vgl. die rundlichen Teilchen auf Fig. 1 d).

Wir möchten aus diesen Alterungsversuchen folgern, dass bei kleineren Konzentrationen schliesslich eine vollkristalline Verbindung mit einem Schichtenabstand von 16,4 Å, bei höheren eine vollkristalline Verbindung mit Schichtenabstand von 19,5 Å entsteht. Bei beiden Schichtabständen können neben der vollkristallinen auch fehlgeordnete Formen auftreten. Bei welcher Konzentration die beiden Verbindungen miteinander im Gleichgewicht sind, lässt sich aus unseren

[12]) *W. Feitknecht & A. Kummer*, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 41 (1955).

Versuchen nur sehr ungenau abschätzen. In reiner Zinkflavianatlösung dürfte diese Konzentration von der Grössenordnung 10^{-2}-m. sein.

c) Zusammensetzung. Die Restanalyse der α_1-Form der 16,1-Å-Verbindung führte auf ein n von 0,245 entsprechend einer Zusammensetzung von rund $Zn(OH)_2$,0,25 ZnFla bzw. 4 $Zn(OH)_2$,ZnFla.

Die Restanalyse der α-Formen der 19,5-Å-Verbindung ergab ein n von rund 0,31 entsprechend der Formel $Zn(OH)_2$, 0,31 ZnFla bzw. 3,2 $Zn(OH)_2$, 1 ZnFla d. h. ungefähr 3 $Zn(OH)_2$,1 ZnFla.

Eine Elementaranalyse einer α_2-Form der 19,5-Å-Verbindung (2 Tage bei Zimmertemperatur und 3 Stunden bei 60° gealtert) ergab 16,03% C, 4,31% S, 37,62% Zn. Daraus ergibt sich die Zusammensetzung $Zn(OH)_2$,0,302 ZnFla oder 3,32 $Zn(OH)_2$, 1 ZnFla, in befriedigender Übereinstimmung mit der Restanalyse.

Die Bestimmung von S und Zn der vollkristallinen 16,4-Å-Verbindung ergab als Mittel aus zwei Bestimmungen 3,595% S und 38,615% Zn. Dies entspricht einem Verhältnis von S : Zn von 1 : 5,25, was zu der Formel $Zn(OH)_2$, 0,235 ZnFla bzw. 4,27 $Zn(OH)_2$, 1 ZnFla führt. Die Übereinstimmung mit dem für die α_2-Form durch Restanalyse erhaltenen Wert ist befriedigend.

Zusammenfassung.

1. Einschlussverbindungen von Zinkflavianat in Zinkhydroxyd bilden sich, wenn flavianathaltige Zinksalzlösungen unvollständig mit Lauge gefällt werden oder wenn Zinkhydroxyd (amorph oder β-Form) mit Zinkflavianat umgesetzt wird.

2. Diese Verbindungen sind den Hydroxysalzen der Mineralsäuren an die Seite zu stellen; ihre Beständigkeit liegt zwischen derjenigen von Zinkhydroxynitrat und -hydroxychlorid. Zur Herstellung durch Fällung wird mit Vorteil ein Salz verwendet, dessen Hydroxysalze wenig stabil sind wie $Zn(NO_3)_3$.

3. Die frischen Fällungen geben *Röntgen*-Diagramme, die nur Basis- und Prismenreflexe aufweisen; sie besitzen demnach eine stark fehlgeordnete Schichtenstruktur. Der Schichtenabstand steigt mit zunehmendem Flavianatgehalt von 14,2 Å bis 19,5 Å kontinuierlich an, bei sehr hohem Flavianatgehalt der Lösung entsteht eine Verbindung mit einem Schichtenabstand von 24,2 Å.

4. Beim Altern unter der Mutterlauge nimmt der Schichtenabstand der Einschlussverbindung bei Fällungen mit ungenügendem Flavianatgehalt unter gleichzeitiger Bildung von anorganischem Hydroxysalz bzw. ZnO ab; der tiefste erreichte Wert ist 12,8 Å. Bei etwas grösserer Flavianatmenge steigt der Schichtenabstand beim Altern an. Zudem entstehen langsam durch Umkristallisation über die Lösung vollkristalline Verbindungen, und zwar eine rotorange mit einem Schichtenabstand von 16,4 Å und eine gelbe mit einem Schichtenabstand von 19,5 Å.

5. Die Zusammensetzung sowohl der stark fehlgeordneten wie der vollkristallinen Verbindung mit einem Schichtenabstand von 16,4 Å ergab sich zu rund 1 $Zn(OH)_2$, 0,25 ZnFla, diejenigen der Verbindungen mit Schichtenabstand 19,5 Å zu 1 $Zn(OH)_2$, 0,31 ZnFla.

II. Über den Bau der Zinkhydroxydflavianate

Die aufgefundenen Verbindungen - eine kontinuierliche Serie α- sowie zwei vollkristalline Zinkhydroxydflavianate – gehören zu demselben Typ von Schichtstrukturen, wie er von *Feitknecht* und Mitarbeitern bereits bei sehr vielen anorganischen basischen Salzen angetroffen wurde.

Ihr Bauprinzip geht besonders klar aus den einfachen Pulverdiagrammen der α-Verbindungen hervor, die nur etwa 6–10 Linien zeigen, und zwar zwei unabhängige Systeme: die Serie 00l der Basisreflexe und die zweidimensionale Reihe hk0 der hexagonalen Kreuzgitterreflexe. Diese lassen die einfache hexagonale Struktur der $Zn(OH)_2$-Schichten erkennen, jene das Zusammenlagern derselben zu Schichtpaketen. Während die Maschenperiode a′ der Schichten mit 3,11 Å überall gleich ist, variiert die Basisperiode c′ zwischen 12,8 und 24,2 Å, wobei die Stufen mit einem Schichtabstand von 16,1 Å, 19,5 Å und 24,2 Å eine Sonderstellung einzunehmen scheinen (Fig. 1).

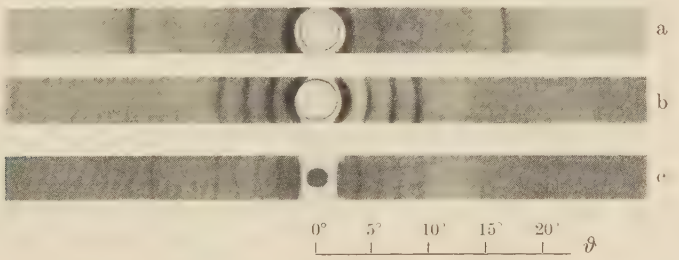


Fig. 1.

Debye-Scherrer-Diagramme der drei Stufen der α_2-Zink-Hydroxydflavianate mit Schichtenabstand von a) 16,1 Å; b) 19,5 Å; c) 24,2 Å (b und c stammen von Nutschpräparaten).

Die hohen Schichtabstände lassen wohl darauf schliessen, dass zwischen den aufeinanderfolgenden $Zn(OH)_2$-Schichten die grossen organischen Ionen eingelagert sind. Ein Bild der Form des Flavianations vermittelt Fig. 2.

Die Anordnung der Ionen in der Hydroxydschicht dürfte jedenfalls bei den α-Verbindungen nicht wesentlich von dem bei den meisten Hydroxyden und Hydroxysalzen zweiwertiger Metalle üblichen – die

Zn^{++} in den Ecken eines ebenen Musters aus lauter gleichseitigen Dreiecken, die OH^- mit je demselben Muster ober- und unterhalb der Dreieckflächen – abweichen (siehe in Fig. 3 und 4).

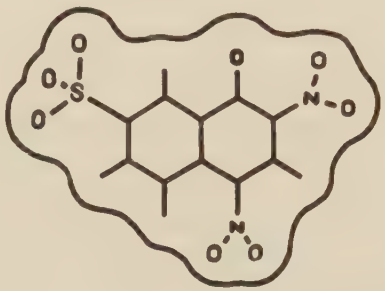


Fig. 2.
Umrissbild des Flavianations.

Die den Flavianationen äquivalenten Zn^{++}-Ionen können entweder dem Hydroxyd-Zink gleichberechtigt in die $Zn(OH)_2$-Schicht (Einfachschichtengitter) oder aber in die Flavianatschicht (Doppelschichtengitter) eingebaut sein. Der erste Fall brächte Lücken in der OH′-Schicht mit sich, die aber wohl durch O des Flavianats oder durch Kristallwasser ausgefüllt würden. Es ist auch möglich, dass nur ein Teil der Zn^{++}-Ionen in der Zwischenschicht eingebaut ist, eventuell aber zudem auch ein Teil der OH^--Ionen. Die drei Fälle geben bei gleicher Zusammensetzung und gleichem Schichtenabstand Unterschiede in der Dichte der Kristalle, und zwar nimmt diese mit steigender Besetzung der Zwischenschicht zu. Bei einer Zusammensetzung 1 $Zn(OH)_2$,n ZnFla gibt das Doppelschichtengitter eine (1 + n)-mal grössere Dichte als das Einfachschichtengitter, entsprechend dem um diesen Faktor kleineren Kristallquerschnitt. Beim gelben Hydroxydflavianat würden sich so die beiden Dichten um 30 % unterscheiden. Schon vor längerer Zeit[1]) wurde gezeigt, wie aus *Debye-Scherrer*-Aufnahmen und Dichtebestimmungen zwischen den 3 Fällen unterschieden werden kann. Beispiele für alle 3 sind bei den Hydroxysalzen anorganischer Säuren gefunden worden. Leider konnten für die vorliegenden Verbindungen keine Dichten bestimmt werden. Die Doppelschichtenstruktur scheint aber aus räumlichen Überlegungen die wahrscheinlichere.

Für die Flavianationen scheinen uns extreme Lagen am wahrscheinlichsten, nämlich parallel oder senkrecht zu den Hydroxydschichten. Früher nahmen wir ähnlich wie *McEwan & Talib Uddin*[2]) an, dass die Flavianationen parallel zur Hydroxydschicht liegen[3]).

[1]) *W. Feitknecht*, Helv. **20**, 177 (1937).

[2]) *D. M. C. McEwan & O. Talib-Uddin*, Bull. Soc. chim. France **1949**, D 37. Diese Autoren schlugen für die 19,5-Å-Verbindung 4 Lagen von Flavianationen vor.

[3]) *H. Bürki*, Diss. Bern 1950.

Das schroffe Abbrechen der Basisreflexserie der 19,5-Å-Verbindung nach der 4. Ordnung schien uns für 3 Lagen von Flavianatschichten zu sprechen.

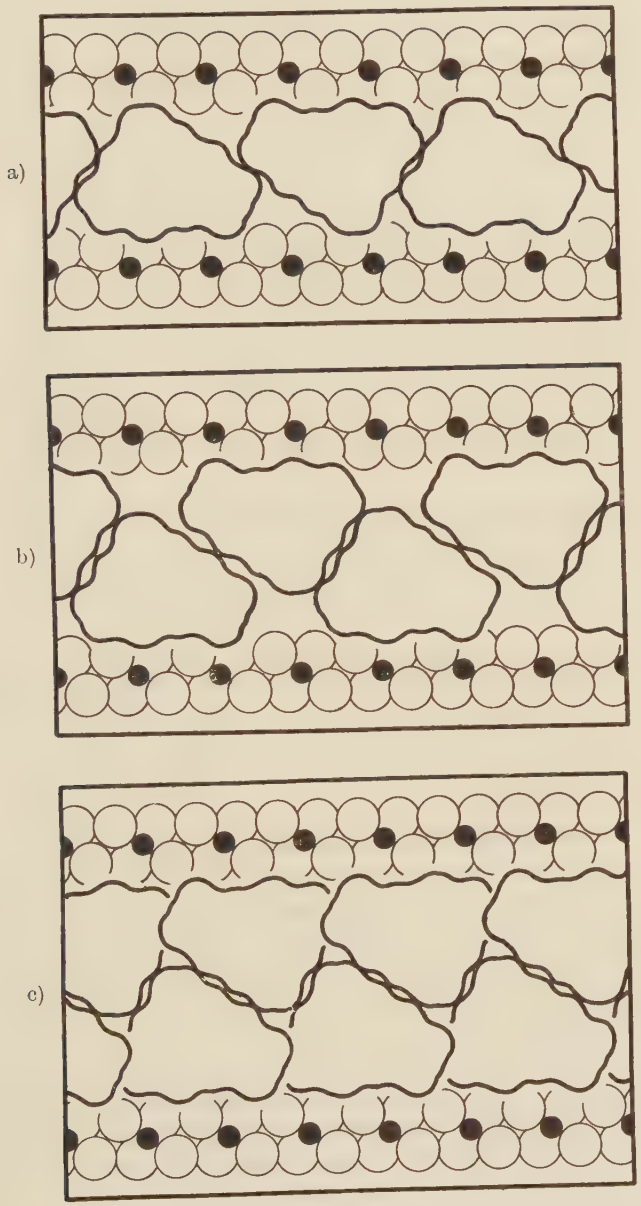


Fig. 3.

Anordnungsmöglichkeit der Flavianationen für Schichtabstand a) 12,8 Å; b) 16,1 Å; c) 19,5 Å.

Neuere Beobachtungen an Zinkhydroxydnitrophenolaten von *Blatter*[4]) und *Hoppe*[5]) (starker optischer Dichroismus beim senkrechten Durchstrahlen der Plättchen) und später auch von uns[6]) (hohe Intensität des vom $Zn(OH)_2$ her ausgelöschten orthohexagonalen (100)-Reflexes bei einer der 3 möglichen Aufstellungen der orthohexagonalen $Zn(OH)_2$-Zelle) sprechen bei 4 von 5 geprüften vollkristallinen Hydroxydnitrophenolaten für senkrechte Anordnung der Benzolringebenen zur Hydroxydschicht, wobei sich die Orientierung der Benzolringebene im Kristall nach beiden Methoden gleich ergab.

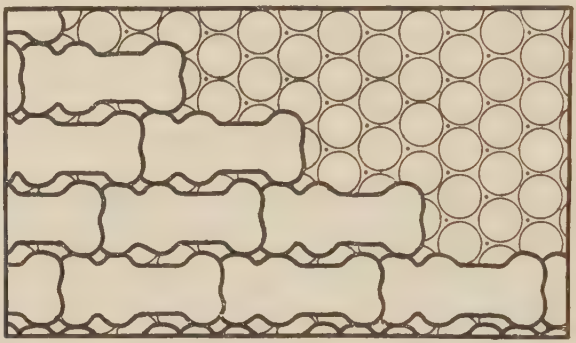


Fig. 4.
Anordnungsmöglichkeit der Flavianationen in der 19,5-Å-Verbindung, senkrecht zu den Schichten betrachtet (vgl. Fig. 3c).

Der intensive orthohexagonale (100)-Reflex scheint ferner auszusagen, dass die Ringebenen senkrecht zu einer der Dreieckseiten des $Zn(OH)_2$-Rasters stehen und unter sich Normalabstände gleich deren Länge a′ von 3,11 Å haben. Dabei werden im Kristall die hydrophileren Bereiche nach der Hydroxydschicht, die hydrophoben nach dem Schichtinnern gerichtet sein.

Die von der Hydroxydschicht angezogenen bzw. abgestossenen Gruppen sind recht ungleichmässig über den Umfang des Flavianatscheibchens verteilt, und auch dieses würde sich, auf die OH-Ebene gelegt, gewissermassen von selbst wieder aufrichten. Auch die ausgesprochene Spaltbarkeit der Plättchen der 19,5-Å-Verbindung zu Fasern (Teil I, Fig. 1c) spricht für eine geldrollenartige Zusammenlagerung der Flavianationen.

Mit der in Fig. 2 wiedergegebenen Umrissfigur des Flavianations, konstruierbar aus Literaturwerten für Bindungsabstände und Wirkungsradien, lassen sich leicht Packungsmuster finden, die mit den beobachteten Werten von Schichtabstand und Zusammensetzung ver-

[4]) *F. Blatter*, Diss. Bern 1954; *W. Feitknecht & F. Blatter*, Chimia **8**, 261 (1954).

[5]) *W. Hoppe, W. Feitknecht & F. Blatter*, Chimia **8**, 261 (1954); eine ausführliche Mitteilung von *W. Hoppe* erscheint demnächst in Z. Naturforschung.

[6]) Unveröffentlichte Versuche von *H. Bürki*.

einbar sind. Die Geometrie der Hydroxydschicht ergibt sich dabei aus dem Zinkionenabstand a′ unter der Annahme, dass die Zn^{++}/OH^--Distanz der Summe der beiden Ionenradien gleich sei.

Wie die Fig. 3a, b und c zeigen, liessen sich der kleinste beobachtete Schichtenabstand von 12,8 Å sowie die Stufen 16,1 und 19,5 alle mit derselben Orientierung der Flavianationen auf der Hydroxydschicht erklären. Innerhalb jeder der 3 Strukturen sind alle Flavianationen in gleichwertigen Lagen, unterscheiden sich nicht voneinander. Bei dieser Aufstellung des organischen Ions wäre gleichzeitig die grösstmögliche Anzahl seiner polaren Gruppen mit der $Zn(OH)_2$-Schicht in Kontakt. Die Ionen folgen sich wie ersichtlich in Abständen von 4 (12,8 Å), 3 (16,1 Å) bzw. 2 Zn^{++} (19,5 Å). Die Zn^{++}/Zn^{++}-Distanz entspricht dabei dem orthohexagonalen b, d.h. der Translation senkrecht zum kürzesten Zn^{++}-Abstand. Werden je zwei solche flavianatbedeckte Hydroxydschichten ineinander verzahnt, so ergeben sich zwanglos die beobachteten Schichtabstände, wie die 3 Figuren zeigen. Die leichten Überlappungen mit den OH^- der Hydroxydschicht sind von der Grössenordnung der Vertiefungen zwischen 3 benachbarten OH^-.

Die gegenseitige Überlappung der organischen Ionen bei der 19,5-Å-Verbindung kann durch geeignete Lage der $-SO_3^-$-Gruppe, verbunden mit senkrecht zum Ring gestellter ortho-Nitrogruppe, behoben werden. Bei der Stufe 16,1 Å dagegen kann diese $-NO_2$-Gruppe durchaus mit dem aromatischen Ring coplanar sein, wie dies für ihre Teilnahme an dessen Resonanzsystem erforderlich wäre. Die Farbvertiefung von gelb nach rot beim Übergang von 19,5 Å zu 16,1 Å entspräche dieser Erweiterung des Resonanzsystems.

Lässt man die Flavianationen senkrecht zur Zeichnungsebene der Fig. 3a, b und c sich über 1,5 a′-Einheiten oder 4,66 Å ausbreiten, so ergeben sich die folgenden Zusammensetzungen: 1 $Zn(OH)_2$, 0,167 ZnFla für die 12,8-Å-Verbindung, 1 $Zn(OH)_2$, 0,222 ZnFla für die 16,1-Å-Verbindung und 1 $Zn(OH)_2$, 0,333 ZnFla für die 19,5-Å-Verbindung; die für die beiden letzten experimentell gefundenen Werte stimmen befriedigend damit überein. Eine Darstellung dieser Packung ist für die 19,5-Å-Stufe in Fig. 4 gegeben. Sie hat den Nachteil, dass die Flavianationen nicht von Spiegelebenen durchsetzt werden, wie dies der Eigensymmetrie des gezeichneten Modells entspräche. Eine Spiegelebene könnte nur unter Preisgabe der strukturellen Gleichwertigkeit der organischen Ionen eingeführt werden. Es ist jedoch denkbar, dass die Nitrogruppen nicht senkrecht, sondern schief zur Ringebene stehen, was Symmetrielosigkeit des Flavianations bedeuten würde.

Eine Deutung der unter extrem hoher Konzentration von Zinkflavianat gebildeten 24,2-Å-Verbindung ist nur mit zwei Schichten „hochgestellter" Flavianationen möglich. Der Kontakt mit der Hydroxydschicht wird dann weniger günstig als mit „liegenden" Ionen.

Will man einen höheren Flavianatgehalt als bei der 19,5-Å-Stufe erreichen, so werden zwei ungleichwertige Flavianationen nötig (Fig. 5). Eine Einzelschicht hochgestellter Ionen würde übrigens auch den Schichtabstand 16,1 Å erklären.

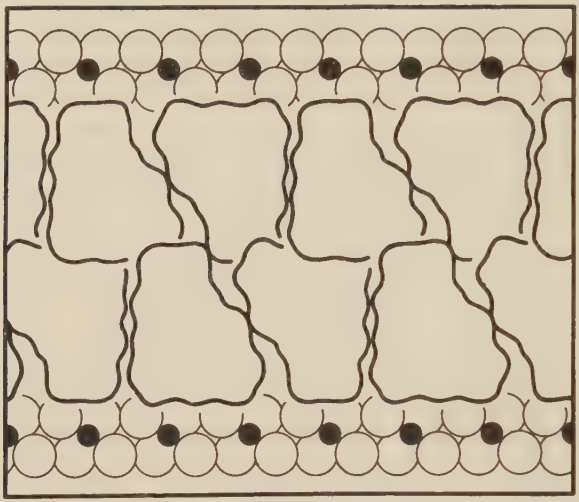


Fig. 5.
Anordnungsmöglichkeit der Flavianationen für den Schichtabstand 24,2 Å.

Die für die Hydroxyd-Nitrophenolate vermuteten Ringebenenabstände von 3,11 Å würden bei den Hydroxydflavianaten bei gegebener Zusammensetzung zu unwahrscheinlich dünn besiedelten Flavianatbändern führen. Es wäre denkbar, dass die 4,5 bis 5 Å dicke Sulfonatgruppe für den auf 4,66 Å vergrösserten Ringebenenabstand verantwortlich wäre. Immerhin treten im Pulverdiagramm der Verbindung 19,5 Å gleichwohl 2 intensivere Linien in der Gegend von 3,1 Å auf.

Die α-Verbindungen kristallisieren überstürzt und dazu in sehr inhomogenem Milieu. Die beim Fällen wohl zuerst entstehenden einfachen $Zn(OH)_2$-Schichten dürften adsorptiv sofort Zn^{++}- und alsdann Flavianationen binden. Diese Monoschichten könnten sich gelegentlich zu mehrschichtigen Kristallen zusammenlagern, besonders auch beim Eintrocknen der Röntgenpräparate.

Fehlordnungsmöglichkeiten der α-Verbindungen ergeben sich allein schon aus der unterschiedlichen Symmetrie und Elementarmaschengrösse von Hydroxyd- und Flavianatschicht. Eine Zinkhydroxydfläche enthält 6 (bzw. 12) strukturell gleichwertige, aber nicht parallele Richtungen (z.B. von einem OH^- zu seinen 6 Nachbarn, siehe Fig. 4). Ein aufwachsendes Flavianatmotiv wird also mit gleicher Wahrscheinlichkeit eine von 6 Orientierungen auf der Hydroxydschicht einnehmen können. Da ferner ein Flavianation mindestens 6 $Zn(OH)_2$ bedeckt, hat es die Wahl zwischen mindestens 6 nach-

her nicht mehr gleichwertigen „Nullpunkten". Von allen diesen vorerst gleichwertigen Möglichkeiten – vergleiche die Packung der Fig. 4 mit $6 \cdot 6 = 36$ Möglichkeiten – wird zweifellos Gebrauch gemacht, wenn auf einer unbedeckten $Zn(OH)_2$-Schicht gleichzeitig an mehreren Stellen die Anlagerung der Flavianationen einsetzt. Dies führt zu einem aperiodischen Mosaik. Solche Monoschichten werden in Schichtpaketen ziemlich unregelmässig gegeneinander verdreht und verschoben sein.

Die Mosaik-Fehlstrukturen können bei Monoschichten über die Lösung leicht ausheilen, so dass dann die Flavianathäute auf jeder Seite der $Zn(OH)_2$-Schicht sozusagen zweidimensionale Einkristalle bilden. Für die gegenseitige Orientierung der beiden organischen Schichten besteht nun aber immer noch dieselbe Vielfalt der Möglichkeiten wie vorher auf jeder Seite für die einzelnen Kristallite des Mosaiks, sofern keine starke Fernwirkung zwischen ihnen besteht. Im Schichtpaket werden entsprechend mehrere verschiedene Orientierungen der organischen Zwischenschicht aperiodisch aufeinanderfolgen.

Die morphologischen Veränderungen beim Altern spiegeln deutlich die zunehmende innere Ordnung der Kristalle wieder. Dabei nimmt die Symmetrie mit steigender Ordnung ab, von radiärer über die trigonale bis zu höchstens rhombischer, dank der immer weniger statistischen Orientierung der niedrigsymmetrischen Flavianationen. In den unregelmässig berandeten Plättchen mit rundlichen Formen[7]) könnte man die oben beschriebene Mosaikstruktur der Flavianatschicht sehen, indem dieselbe zu unregelmässig gegeneinander verdrehten $Zn(OH)_2$-Schichten führt. In den dreieckigen Formen[8]), wie sie bei leichtem Altern auftreten, müssen die $Zn(OH)_2$-Netze parallel liegen, doch sind wahrscheinlich die aufeinanderfolgenden Flavianatschichten noch statistisch über 6 Orientierungen verteilt. In den Lamellen der vollkristallinen Formen schliesslich sind die Flavianatschichten parallel gerichtet und prägen dem Kristall ihre niedrigere Symmetrie auf.

Bei den frischen Fällungen, in denen die Hydroxydschichten zunächst adsorptiv bedeckt werden, sind die grossen organischen Anionen den kleinen anorganischen (Cl', NO_3') überlegen, auch wenn sie es nachher im 3-dimensionalen Kristall nicht mehr sind: Noch nie wurde eine spontane Umwandlung primär angefallener anorganischer Hydrolyseprodukte in organische beobachtet, wohl aber sehr häufig das umgekehrte.

Von besonderem Interesse ist es, dass die Schichtabstände der α-Verbindungen kontinuierlich von 12,8 bis 19,5 Å ansteigen können, eventuell sogar bis 24,2 Å (festgestellt wurden in diesem letzten Bereich die beiden Werte 20,7 und 21,8 Å).

[7]) Teil I, S. 567, Fig. 1a.
[8]) Teil I, S. 567, Fig. 1b.

Ein solches Verhalten der Schichtabstände erscheint beim Betrachten der Fig. 3a bis c durchaus verständlich, indem Störungen im Aufbau der beiden sich verzahnenden Adsorptionsschichten deren gegenseitiges Eindringen erschweren und zu intermediären Abständen der Hydroxydschichten führen. Diese Interpretation lässt auch Schichtabstände über 19,5 Å zu, bis zu einem Wert für „Spitze auf Spitze", d.h. para-NO_2 auf para-NO_2 stehende Flavianatschichten. Bemerkenswerterweise entspricht dieser Grenzabstand dem oben beobachteten Wert von 21,8 Å.

Es ist jedoch auch die Möglichkeit zu erwähnen, dass in den einzelnen Schichtpaketen im Übergangsbereich zwischen zwei Grenzstufen nur diese zwei Abstände vorkommen, aber in wechselndem Mengenverhältnis. Ähnliches wurde für Schichtsilikate beschrieben[9]). In diesem Zusammenhang ist wieder an das Aufeinanderkleben der Plättchen beim Eintrocknen der Röntgenpräparate zu denken; solange die Kriställchen nur wenige $Zn(OH)_2$-Schichten dick sind, dürfte der Schichtabstand am Kontakt benachbarter Plättchen röntgenographisch nicht unwirksam sein. An eigentliche Gemische der Grenzstufen ist höchstens bei sehr wenigschichtigen Kriställchen zu denken, denn eine Mischung aus 16,1 und 19,5 Å α-Stufe, durch teilweises Auswaschen der letzteren entstanden, konnte röntgenographisch als solche erkannt werden.

Für die vollkristallinen Hydroxydflavianate – die rote Verbindung der Zusammensetzung ca. 4 $Zn(OH)_2$,1 ZnFlav (16,4 Å) und die gelbe mit ca. 3 $Zn(OH)_2$,1 ZnFlav (19,5 Å) – dürfte dasselbe Bauprinzip gelten wie für die α-Verbindungen. Dies vor allem der auch hier ausgeprägten Basisreflexe wegen, doch sind auch in der Gegend der α-Kreuzgitterreflexe meist auffälligere Linien vorhanden, wohl die entsprechenden Prismenreflexe. Es ist hier auch mit der Möglichkeit deformiert hexagonaler Hydroxydschichten zu rechnen (zentriert rhombisch oder gar monoklin), wie wir dies für zwei der von *Blatter*[4]) hergestellten Zinkhydroxyd-nitrophenolate an Hand von *Weissenberg*-Aufnahmen feststellen konnten[6]).

Die vollkristallinen Verbindungen dürften sich von den entsprechenden α-Grenzstufen neben der Teilchengrösse vor allem durch den geordneteren Aufbau unterscheiden. Bei der sehr langsamen Bildung der vollkristallinen Verbindungen kann jedes Ion in die energetisch günstigste Lage gelangen, was zu einer einfachen und streng periodischen Anordnung führen muss.

Zusammenfassung.

1. Die Zinkhydroxydflavianate besitzen eine Doppelschichtenstruktur, bei der zwischen Schichten von Zinkhydroxyd Schichten von Zinkflavianat eingebaut sind.

[9]) *G. W. Brindley & J. Goodyear*, Mineralog. Mag. J. mineralog. Soc. **28**, 407 (1948).

2. Es wird angenommen, dass die scheibenförmigen Flavianationen in der Zwischenschicht senkrecht zu den Hydroxydschichten stehen. An Hand des Kalottenmodells des Flavianations wird gezeigt, dass die drei bevorzugten Schichtenabstände von 12,8, 16,1 und 19,5 Å durch ein und dieselbe Orientierung von jeweils strukturell gleichwertigen Flavianationen gegenüber der $Zn(OH)_2$-Schicht erklärt werden könnten. Die Unterschiede kämen einzig durch ungleich dichtes Aufliegen der organischen Ionen auf die Hydroxydschicht zustande. Fehlgeordnete Übergangsformen dieser Grenzmuster könnten dann zur Erklärung der kontinuierlichen Reihe an Schichtabständen zwischen 12,8 und 19,5 Å herangezogen werden. Eine Deutung des Schichtenabstandes von 24,2 Å bei der flavianatreichsten Verbindung wäre mit der Annahme von zwei Schichten hochgestellter Flavianationen möglich.

3. Das Entstehen von fehlgeordneten Strukturen bei rascher Bildung wird durch die Annahme gedeutet, dass die Flavianatscheibchen hier zwischen den nicht parallelen, jedoch vorerst gleichwertigen Richtungen der hexagonalen OH-Schichten noch nicht unterscheiden, während sie in den vollkristallinen Verbindungen streng periodisch orientiert sind.

III. Über einige Hydroxydflavianate zweiwertiger Metalle

1. Einleitung.

Im Anschluss an unsere Untersuchung der Zinkhydroxydflavianate[1]) haben wir einige orientierende Versuche durchgeführt, um abzuklären, ob auch weitere Metallhydroxyde befähigt sind, mit Flavianat Einschlussverbindungen zu geben. Wie bei der Herstellung der Zinkhydroxydflavianate haben wir dazu Metallsalzlösungen mit Natriumflavianat versetzt und nachher unvollständig mit Lauge gefällt. Wir beschränkten uns dabei auf eine bestimmte Flavianatkonzentration (0,066-m.). Die Fällungen wurden frisch und gealtert röntgenographisch untersucht. Das Vorliegen von Einschlussverbindungen von der Art wie beim Zink liess sich am Auftreten von Basisreflexen bei

[1]) Vgl. I: Helv. **39**, 564 (1956); II: ibid. **39**, 576 (1956).

kleinem Beugungswinkel (grosser Schichtenabstand) und von Hydroxydringen, die ein etwas kleineres a′ ergeben als die Hydroxyde, leicht erkennen. Einschlussverbindungen konnten in dieser Weise bei Cu, Cd, Mn, Co und Ni festgestellt werden.

2. Kupferhydroxydflavianate.

a) Die α-Form.

Beim unvollständigen Fällen einer flavianathaltigen 0,1-m. $Cu(NO_3)_2$-Lösung mit 50% der äquivalenten Laugenmenge entsteht ein voluminöser Niederschlag. Seine Farbe ist grün, wenn er nur kurz mit Aceton ausgewaschen wird. Beim Waschen mit Wasser wird ein Teil des Flavianates ausgelaugt, und der Niederschlag wird olivgrün.

Fig. 1.
Kupferhydroxydflavianat frisch gefällt (7000×).

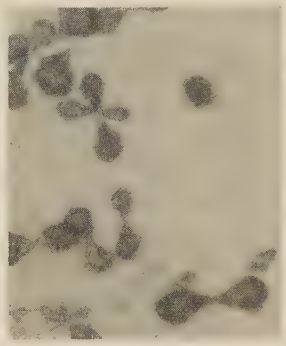


Fig. 2.
Vollkristallines Kupferhydroxydflavianat (380×).

Fig. 3.
Vollkristallines Cadmiumhydroxydflavianat (125×).

Die elektronenmikroskopische Untersuchung ergibt, dass die Fällung aus langen Plättchen bzw. flachen Nadeln von bis zu ca. 1 μ Länge besteht (vgl. Fig. 1). Die äussere Ausbildung der Kriställchen ist also wesentlich vollkommener als bei den frischen Fällungen der Zinkflavianat-Einschlussverbindung.

Das Röntgendiagramm weist drei verbreiterte Basisreflexe auf und nebstdem noch Prismenreflexe (α_2-Form vgl. Fig. 4a). Der Schichtenabstand beträgt ca. 16,4 Å, wenn nur mit Aceton ausgewaschen wird, dagegen nur ca. 13,5 Å nach Auswaschen mit Wasser. Beim Altern unter der Mutterlauge bleibt die α_2-Form zunächst erhalten, der Schichtenabstand nimmt aber langsam ab. So zeigte ein 45 Std. altes Präparat nach dem Auswaschen mit Aceton ein c = 14,9 Å, nach Auswaschen mit Wasser 13,1 Å. Es scheint demnach, dass sich ähnlich wie bei der α-Form des Zinkflavianates der Schichtenabstand kontinuierlich ändern kann.

Das Röntgendiagramm der vorliegenden Kupferverbindung unterscheidet sich von demjenigen der analogen Zinkverbindung dadurch, dass die Prismenreflexe aufgespalten sind. Es ist dies auf die Deformation der Kupferhydroxydschicht zurückzuführen. Aus der Struktur des Kupferhydroxybromids[2]) und Kupferhydroxynitrats[3]) folgt, dass in den Hydroxyverbindungen des Kupfers mit Schichtenstruktur die Schichten deformiert sind. Auch im vorliegenden Fall

[2]) *F. Aebi*, Helv. **31**, 369 (1948).
[3]) *W. Nowacki & R. Scheidegger*, Helv. **35**, 375 (1952).

kann die Aufspaltung der Prismenreflexe auf eine Deformation der Kupferhydroxydschichten zurückgeführt werden. Aus dem Linienabstand der Dubletts und den Intensitätsverhältnissen lässt sich die Stärke und Art der Deformation feststellen. Es ergibt sich, dass die Schicht geometrisch betrachtet in Bänder aufgelöst ist, derart, dass jedes Kupferatom zwei Nachbarn im selben Band mit einem Abstand $a' = 2{,}99$ Å und vier in den Nachbarbändern mit einem Abstand $a'' = 3{,}17$ Å hat. (In den Zinkhydroxydschichten der α-Formen der Hydroxydflavianate hat jedes Zinkatom sechs Nachbarn mit einem Abstand $a = 3{,}11$ Å.)

Aus diesen Tatsachen kann geschlossen werden, dass die α-Formen des Kupferhydroxydflavianates eine Doppelschichtenstruktur aus deformierten Kupferhydroxydschichten mit dazwischen eingelagertem Kupferflavianat besitzen. Der Schichtenabstand bewegt sich wie bei den flavianatarmen Zinkhydroxydflavianaten zwischen ~ 13 und 16,4 Å. Ob bei höherem Flavianatgehalt auch Verbindungen mit grösserem Schichtenabstand entstehen können, steht noch offen. Sicher aber ist, dass bei gleichem Flavianatgehalt der Lösung beim Kupfer eine Einlagerungsverbindung entsteht, die einen kleineren Schichtenabstand hat als beim Zink.

b) Das vollkristalline Kupferhydroxydflavianat.

Das voluminöse Kupferhydroxydflavianat wandelt sich beim Altern unter der Mutterlauge ziemlich rasch und vollständig in einen dunkelolivgrünen sandigen Bodenkörper um, so dass dieser schon nach vier Tagen zum grossen Teil aus mikroskopisch auflösbaren, keulenförmigen Somatoiden besteht (vgl. Fig. 2). Bei längerem Lagern unter der Mutterlauge wachsen die beiden verdickten Enden der Keulen zu pilzförmigen Gebilden aus und es entstehen schliesslich Formen, die man als Doppelsphärolithe bezeichnen kann. Erhitzt man die Suspension auf dem Wasserbad, so geht die Umwandlung innert wenigen Std. vor sich.

Das sehr linienreiche Röntgendiagramm dieses vollkristallinen, basischen Kupferflavianates (vgl. Fig. 4 b) zeigt eine Serie von Reflexen, die als Basisreflexe betrachtet werden können und zu einem Schichtenabstand von 12,0 Å führen. An der Stelle der Prismen-

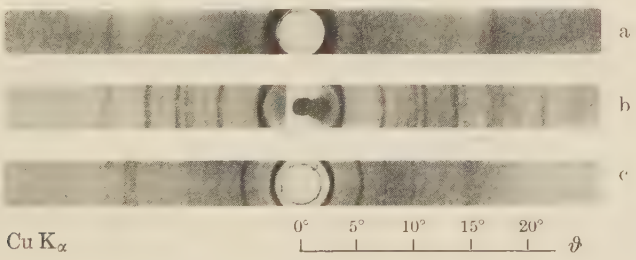


Fig. 4.

Debye-Scherrer-Diagramme von:

a) α-Form des Kupferhydroxydflavianates (16,4 Å),
b) vollkristallinem Kupferhydroxydflavianat (12,0 Å),
c) vollkristallinem Cadmiumhydroxydflavianat (18,1 Å).

reflexe der α-Form finden sich eine Reihe relativ intensiver Linien, die darauf hindeuten, dass die Kristalle ebenfalls aus deformierten Hydroxydschichten aufgebaut sind. Die Abstände der Kupferatome lassen sich aber nicht ohne weiteres ermitteln.

Analytisch wurden 18,54% C und 39,51% Cu (letzterer Wert Mittel aus 4 nicht sehr gut übereinstimmenden Werten) gefunden, was angenähert die Formel $3\,Cu(OH)_2$,CuFla ergibt.

3. Cadmiumhydroxydflavianate.

Die Herstellung der Cadmiumhydroxydflavianate erfolgte durch unvollständiges Fällen einer 0,05-m. $Cd(NO_3)_2$-Lösung, die 0,066-m. an Na-Flavianat war.

Die Fällung ist anfangs braunrot und ist bedeutend tiefer gefärbt und wesentlich voluminöser als analog hergestellte Zinkhydroxydflavianate. Der nach kurzem Auswaschen mit Wasser und Aceton isolierte Niederschlag ist fast röntgenamorph und zeigt nur zwei undeutliche Basis- und sehr wenig intensive und verbreiterte Prismenreflexe, die ein a von ca. 3,4 Å ergeben. Aus zwei indirekten Analysen ergibt sich die Zusammensetzung $Cd(OH)_2$, 0,32—0,35 CdFla.

Die Fällungen verändern sich unter der Mutterlauge rasch und gehen über noch fehlgeordnete Zwischenstufen (es wurde z. B. eine solche mit einem Schichtenabstand von 15,4 Å isoliert) in das bei den gewählten Fällungsbedingungen stabile, vollkristalline Cadmiumhydroxydflavianat über. Schon nach vier Tagen besteht der bei Zimmertemperatur gealterte Niederschlag aus langen, aber ausserordentlich dünnen, zu Büscheln zusammengelagerten Nadeln (Fig. 3).

Wird die Fällung unter der Mutterlauge auf 70° erwärmt, so erstarrt sie im Laufe von 1 Std. zu einer gelben Gallerte, die im Laufe mehrerer Std. wieder zusammenbricht. Der Niederschlag besteht dann aus sehr langen und dünnen Nadeln. Die bei Alterung bei Zimmertemperatur und bei 70° erhaltenen Bodenkörper erweisen sich röntgenographisch als identisch. Das Röntgendiagramm ist sehr linienreich mit einer Reihe von Basisreflexen (Fig. 4c). Es ergibt sich daraus ein Schichtenabstand von 18,1 Å. Aus den sehr deutlich ausgeprägten „Hydroxydringen" folgt eine Maschenweite von $a' = 3{,}48$ Å. Dies ist fast identisch mit dem Abstand der Cd-Atome im $Cd(OH)_2$ ($a = 3{,}49$ Å). Diese Verbindung dürfte deshalb aus Cadmiumhydroxydschichten, zwischen die Cadmiumflavianat eingelagert ist, aufgebaut sein.

Es wurden zwei in etwas verschiedener Weise isolierte Präparate analysiert[4]). Präparat a) wurde mit Wasser, Präparat b) mit Wasser und Aceton gewaschen; beide wurden über P_2O_5 getrocknet, bis annähernd Gewichtskonstanz erreicht war.

Präparat a)	C 14,28	S 3,84	Cd 48,18%
Präparat b)	„ 14,49	„ 3,78	„ 49,4 %

Aus C und Cd ergibt sich für beide Präparate die Formel: $Cd(OH)_2$ 2,64 CdFla, aq. Nimmt man an, dass die Differenz der aus den Analysendaten berechneten Gesamtprozente zu 100 dem Kristallwasser entspricht, so ergeben sich für Präparat a) 1,7, für Präparat b) 0,7 Mole pro 1 CdFla 2,64 $Cd(OH)_2$. Ob diese relativ kleine Wassermenge in den Kristallen eingebaut ist oder nur oberflächlich adsorptiv gebunden, steht noch offen.

Das hier vorliegende Cadmiumhydroxydflavianat ist wohl am ehesten mit dem 19,5-Å-Zinkhydroxydflavianat zu vergleichen. Es enthält zwar pro Hydroxyd wesentlich mehr Flavianat als die erwähnte Zinkverbindung (n = 0,38 gegen 0,302). Dies dürfte aber auf die grössere Maschenweite der Hydroxydschicht zurückzuführen sein (3,48 bei der Cd-, 3,11 bei der Zn-Verbindung). Berechnet man das einem Flavianat zur Verfügung stehende Volumen, so erhält man

[4]) Wir sind der Fa. *J. R. Geigy AG.* für die Durchführung dieser Mikroanalysen zu grossem Dank verpflichtet.

372 Å³ bei der Cadmium-, 391 Å³ bei der Zinkverbindung. Dieses Volumen ist also bei der ersteren nur wenig kleiner als bei der zweiten. Die Differenz zwischen dem Schichtenabstand der Hydroxyverbindung und dem Hydroxyd $c' - c_{Cd(OH)_2}$ ist mit 13,5 um fast 1,5 Å kleiner als beim 19,6-Å-Zinkhydroxydflavianat. Die Flavianationen dürften im Prinzip wohl ähnlich angeordnet sein wie in der Zinkverbindung, d.h. mit der längeren Seite parallel zur Hydroxydschicht und zu dieser senkrecht stehend. Die extrem nadelige Ausbildung der Kristalle spricht dafür, dass die Flavianationen mit ihren flachen Seiten relativ fest zu Ketten verknüpft sind.

4. Hydroxydflavianate weiterer zweiwertiger Metalle.

Flavianat-Hydroxyd-Einschlussverbindungen von ähnlichem Bau wie bei Zink und Cadmium haben wir auch bei Mangan, Kobalt und Nickel festgestellt. Wird eine naphtolgelbhaltige Lösung der Nitrate oder Chloride dieser Metalle mit Lauge unvollständig gefällt, so entstehen Produkte, deren Röntgendiagramme das Vorliegen von sehr unvollkommen geordneten Einlagerungsverbindungen erkennen lassen. Beim Altern wurden keine vollkristallinen Verbindungen erhalten.

Beim Mangan wurde nach zwei Tagen eine a_2-Form erhalten mit 4 Basisreflexen, aus denen sich ein Schichtenabstand von 13,2 Å berechnen liess, und Kreuzgitterinterferenzen, die einer Maschenweite von 3,19 Å entsprechen (a von $Mn(OH)_2$ 3,34 Å).

Aus dem Röntgendiagramm einer 190 Tage alten Kobalthydroxydeinschlussverbindung ergab sich ein Schichtenabstand von 13,8 Å und eine Maschenweite von 3,11 Å (a von $Co(OH)_2$ 3,173 Å). Ungefähr gleich waren die Dimensionen bei einer gleich alten Nickelverbindung. Auf dem Röntgendiagramm dieses Präparates traten allerdings noch Linien auf, die sich nicht dem Hydroxydflavianat zuordnen liessen, so dass dieses wahrscheinlich nicht einheitlich war.

Für alle drei erwähnten Metalle ist bezeichnend, dass der Schichtenabstand relativ klein ist, ungefähr von der Grösse des niedrigsten bei den Zinkhydroxydflavianaten festgestellten. Die Maschenweite ist wie bei den unvollkommen kristallinen Hydroxydflavianaten der übrigen Metalle um ca. 2% kleiner als beim reinen Hydroxyd.

Zusammenfassung.

1. Hydroxydflavianate von Kupfer, Cadmium, Mangan, Kobalt und Nickel werden durch unvollständige Fällung einer Lösung von Metallnitrat und Natriumflavianat mit Natronlauge erhalten.

2. Die frischen Fällungsprodukte besitzen fehlgeordnete Doppelschichtenstrukturen, bestehend aus Hydroxydschichten und zwischengelagertem Metallflavianat (α-Formen). Die Hydroxydschichten besitzen bei Cd, Mn, Co und Ni hexagonale Symmetrie wie bei den Hydroxyden; bei Cu sind sie rhombisch deformiert.

3. Die fehlgeordnete α-Form geht bei Cu und Cd relativ rasch in eine geordnete vollkristalline Form über, die ebenfalls eine Schichtenstruktur besitzt.

4. Die Zusammensetzung, die Schichtenabstände (c′), die Abstände der Metallatome in den Schichten (a′) sind soweit bestimmt in der folgenden Tab. zusammengestellt.

Zusammensetzung und Gitterdimensionen der Hydroxydflavianate von Cu, Cd, Mn, Co.

Verbindung	Formel	a′ (Å)	c′ (Å)
α Cu-Flavianat	—	2,99 3,17	~ 13—16,4
vollkrist. Cu-Flavianat .	CuFla, 3 $Cu(OH)_3$	—	12,4
α Cd-Flavianat	CdFla, 3 $Cd(OH)_3$	3,4	15,4
vollkrist. Cd-Flavianat .	CdFla, 2,63 $Cd(OH)_2$	3,48	18,1
α Mn-Flavianat	—	3,19	13,1
α Co-Flavianat.	—	3,11	13,8

IV. Über weitere aromatische Hydroxydsalze des Zinks

Im Anschluss an die oben beschriebenen Untersuchungen[1]) über die Hydroxydflavianate wurden auch einige orientierende Versuche mit Salzen von 9 weiteren aromatischen Säuren durchgeführt, um festzustellen, ob die Fähigkeit zur Bildung von Einschlussverbindungen zwischen Metallhydroxyd und Salzen organischer Säuren eine allgemeine Erscheinung sei. Die gewählten Säuren gehören zu folgenden Verbindungsklassen: Nitrophenole, Benzolcarbonsäuren, Benzolsulfonsäuren, ferner Azo- und Triphenylmethanfarbstoffe.

Hergestellt wurden die Hydroxydsalze hier ausschliesslich durch unvollständiges Fällen von Zinksalzlösungen (meist 0,1-m. $Zn(NO)_3)_2$ zu 40% mit 0,2-n. NaOH, wobei im allgemeinen die schwächeren org. Säuren in der NaOH, die stärkeren als Na-Salze im $Zn(NO_3)_2$ gelöst waren. In den frischen Niederschlägen liegen wie beim Flavianat α-Formen vor (Röntgendiagramm enthält einzig Basis- und Kreuzgitter-Reflexe), ausgenommen beim beinahe amorph anfallenden Hy-

[1]) Vgl. I: Helv. **39**, 564 (1956); II: ibid. S. 576; III: ibid. S. 584.

droxydbenzolsulfonat und bei dem von Anfang an wenig fehlgeordneten Hydroxydpikrat (Pyramidenreflexe). In wenigen Tagen bildeten die einkernigen Benzolderivate über die Lösung vollkristalline Hydroxydsalze, wenn nicht an deren Stelle anorganische Hydroxyverbindungen entstanden. Die basischen Zinksalze der komplizierteren Farbstoffe jedoch blieben auf der α-Stufe stehen.

Wie besonders klar aus den einfachen Pulverdiagrammen der α-Formen hervorgeht, ist auch in diesen Hydroxydsalzen der organische Bestandteil zwischen die hexagonalen $Zn(OH)_2$-Monoschichten eingelagert. Im Kristall wechseln also regelmässig die von Fall zu Fall verschieden dicken Schichten des organischen Salzes – die beobachteten Extreme sind 6,8 Å bei p-Nitrophenol und 22,4 Å bei Erioglaucin – mit etwa 4,6 Å dicken $Zn(OH)_2$-Schichten ab. Die Verbindungen enthalten grössenordnungsmässig 50 % organisches Salz, einem einkernigen organischen Anion pro 2 bis 3 $Zn(OH)_2$ entsprechend. Die niedermolekularen organischen Anionen dürften wohl senkrecht zu den Hydroxyebenen stehen. Dies wurde für die Zinkhydroxyddinitrophenolate von *Blatter*[2]) aus dem Dichroismus der Kristalle durch *Hoppe*[3]) und später aus eigenen Einkristallaufnahmen[4]) erschlossen.

a) Hydroxydnitrophenolate. Natrium-o-nitrophenolat erzeugt in 0,1-m. Zinknitratlösung zunächst eine orangegelbe Fällung, deren Röntgendiagramm neben den Kreuzgitterinterferenzen nur einen verbreiterten Basisreflex zeigt (α_1-Form), der auf einen Schichtenabstand von ca. 20 Å schliessen lässt (Fig. 1 a). Der Niederschlag geht aber innert weniger Std. quantitativ in Hydroxynitrat über. Ohne Nitrophenolatzusatz würde sich das primär ausfallende amorphe Hydroxyd erst innert Wochen in Hydroxynitrat umwandeln. o-Nitrophenolat beschleunigt demnach diese Umwandlung stark.

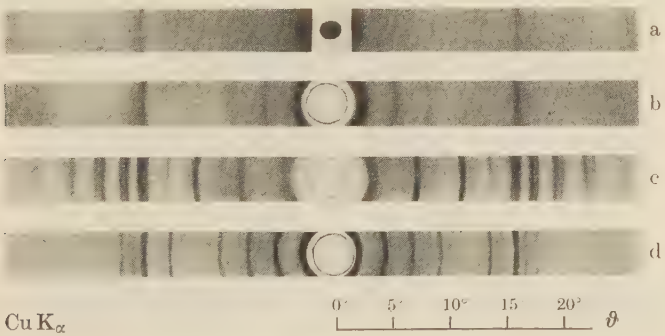


Fig. 1.

Debye-Scherrer-Diagramme von Einschlussverbindungen von $Zn(OH)_2$ mit Nitrophenolen

a) α_1-o-Nitrophenolat ca. 20 Å,
b) α_2-p-Nitrophenolat 14,9 Å,
c) vollkristallines p-Nitrophenolat 11,4 Å,
d) vollkristallines Pikrat 18,1 Å.

[2]) *F. Blatter*, Diss. Bern 1955; *W. Feitknecht & F. Blatter*, Chimia **8**, 261 (1954).

[3]) *W. Hoppe, W. Feitknecht & F. Blatter*, Chimia **8**, 261 (1954); *W. Hoppe*, Z. Naturforschg. (erscheint demnächst).

[4]) *H. Bürki*, unveröffentlichte Versuche.

Die gelbe Fällung aus an p-Nitrophenol gesättigter 0,1-m. Zinknitratlösung mit 0,2-n. NaOH (40 Äquivalentprozente) gibt, sofort isoliert und ausgewaschen, ein Röntgendiagramm mit mehreren Basisreflexen (α_2-Form), die einen Schichtenabstand von 14,9 Å ergeben (Fig. 1 b). Die Verbindung wandelt sich in wenigen Std. in eine etwas heller gelbe vollkristalline mit einem Schichtenabstand von nur 11,4 Å um (Fig. 1 c). Die gealterte Hydroxydverbindung enthielt neben viel feinkristallinem Material auch unregelmässig sechseckige Blättchen von ca. 1/200 mm Durchmesser.

Eine frische Fällung aus $ZnCl_2$ gab bei dreimaligem Waschen mit Aceton den grössten Teil der p-Nitrophenolat-Ionen ab, dafür gingen Chlorionen aus der Mutterlauge in den Niederschlag über. Wurde der Niederschlag aber vorher durch Wasser ausgewaschen, so löste das Aceton kein Nitrophenol mehr heraus. Die Extraktion wird demnach erst durch einen Ersatz der Nitrophenolat- durch Cl′-Ionen möglich; es scheint sich um einen Ionenaustausch zu handeln.

Wird 0,1-m. $Zn(NO_3)_2$ oder $ZnCl_2$ in Gegenwart von 0,06-m. Pikrinsäure mit NaOH unvollständig gefällt, so entsteht eine mehr oder weniger vollkristalline Verbindung mit einem Schichtabstand von 18,2 Å (Fig. 1 d). Das Zinkhydroxypikrat hat demnach eine sehr grosse Ordnungsgeschwindigkeit. Die abgenutschten Präparate sind stark parallel zur Basis orientiert, die submikroskopischen Kristalle sind demnach laminar.

Die Bestimmung[5]) von C und von Zn im gealterten Hydroxydsalz ergab die Zusammensetzung 0,206 $Zn(Pikr.)_2$,1$Zn(OH)_2$, d.h. ca. 1 $Zn(Pikr.)_2$, 5 $Zn(OH)_2$.

Die frischen Fällungen tauschen ähnlich wie die p-Nitrophenolate das org. Anion gegen Chlorionen aus, wenn auch nicht so leicht. Bei 3 Wochen alten Präparaten ist der Austausch beträchtlich geringer als bei frischen, d.h. auch beim Pikrat treten beim Altern Veränderungen auf, es dürfte sich vor allem um eine Teilchenvergröberung handeln, die aber röntgenographisch kaum erkennbar ist.

Versuche, Einschlussverbindungen von Phenolat zu erhalten, führten nicht zum Ziel.

b) Zinkhydroxydsalze von Benzolcarbonsäuren. Ein basisches Zinkbenzoat wurde erhalten durch 30-proz. Fällen von 0,07-m. $Zn(NO_3)_2$ in Gegenwart von 0,09-m. Na-Benzoat. Die frische Fällung gibt ein α_2-Diagramm mit einem Schichtabstand von 19,2 Å (Fig. 2a). Veränderungen dieser Fällung beim Altern wurden nicht weiter verfolgt.

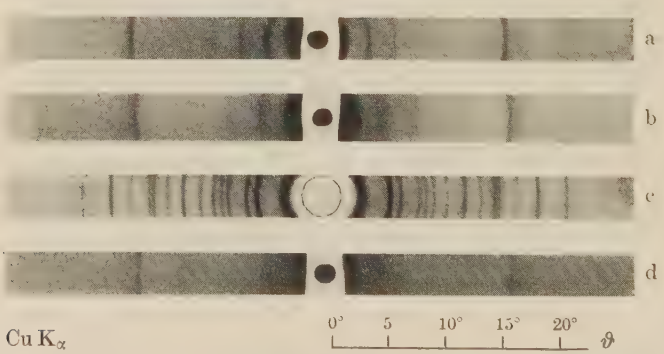


Fig. 2.

Debye-Scherrer-Diagramme von

a) α-Zn-Hydroxydbenzoat 19,2 Å,
b) α-Zn-Hydroxydsalicylat 16,5 Å,
c) vollkristallines Zn-Hydroxydsalicylat 12,8 Å,
d) α-Zn-Hydroxydbenzolsulfonat 15,8 Å.

[5]) Für die Durchführung der Analyse haben wir der Firma *J. R. Geigy AG.*, Basel, zu danken.

Durch Zusatz von 40% der äquivalenten Menge 0,2-n. NaOH zu 0,1-m. $Zn(NO_3)_2$ in 0,5-m. Na-Salicylat wurde ein basisches Zinksalicylat der α_1-Form mit einem Schichtabstand von 16,5 Å erhalten (Fig. 2b). Schon nach 4 Std. war ein Übergang in die α_2-Form festzustellen, und eine Woche nach dem Fällen bestand der ganze Bodenkörper aus elliptischen Faserbüscheln von ca. 0,1 mm Länge (Fig. 3). Diese erweisen sich als vollkristallines Hydroxydsalicylat mit einem Schichtabstand von 12,8 Å (Fig. 2c).

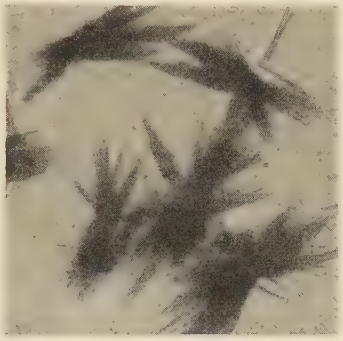
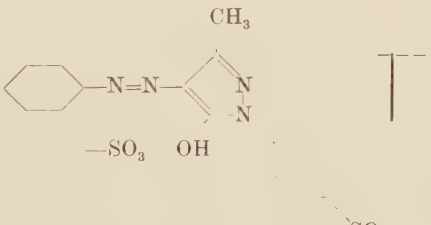


Fig. 3.
Vollkristallines Zn-Hydroxydsalicylat. Vergrösserung ca. 180×.

c) Zinkhydroxyd-Benzolsulfonat. Der Niederschlag aus 0,25-m. Na-Benzolsulfonat in 0,1-m. $Zn(NO_3)_2$ und 40% der äquivalenten Menge von 0,2-n. NaOH ist frisch beinahe röntgenamorph, gibt nur ein sehr schwaches Kreuzgitterspektrum mit andeutungsweisen Basislinien. Schon 1 Std. nach dem Fällen tritt jedoch ein intensiver Basisreflex bei 15,8 Å (Fig. 2d) auf, und 2 Tage später sind 4 starke Ordnungen dieser Periode vorhanden. Die Verfolgung der weiteren Veränderungen wurde durch Umwandlung des ganzen Niederschlages in ein basisches Zinksulfat von 7,2 Å Schichtabstand gestört; die als Verunreinigung in Benzolsulfonat vorhandenen Sulfationen bewirken die Bildung des stabileren Hydroxysulfates.

d) Zinkhydroxydsalze von sauren Farbstoffen.

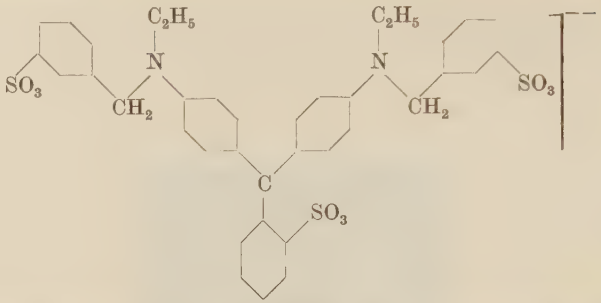
1. *Erioflavin 3 G*[6]).



Dieser Azofarbstoff gab in einer Konzentration von 0,0087-m. einer 0,1-m. Zinknitratlösung zugesetzt, in der üblichen Weise gefällt und 8 Tage gealtert, eine Einschlussverbindung der α_1-Form mit einem Schichtabstand von 20,6 Å.

[6]) Die Elementaranalyse der umkristallisierten Ausgangssubstanz ergab: N 9,74, S 11,58, Na 8,17%, entsprechend dem Atomverhältnis 4 N:2,07 S:2,04 Na. Demnach scheint der verwendete Farbstoff das Salz einer Disulfonsäure zu sein. Die Stellung der zweiten Sulfogruppe ist nicht bekannt.

2. *Erioglaucin A.*



Dieser Triphenylcarbinol-Farbstoff (Malachitgrüntyp) wurde uns von der Firma *Geigy* zur Verfügung gestellt. Das mineralsalzhaltige Rohprodukt wurde durch Dialyse und Chromatographie auf einen Gehalt von 83% gebracht (berechnet aus Elementaranalyse *Geigy*). In unseren Versuchen wurden die überstehenden Lösungen für die Restbestimmungen auf ca. 10^{-5}-m. verdünnt (1-n. HCl) und durch Filter 1 im *Pulfrich*-Photometer gemessen.

Es wurden 1 Woche alte Fällungen aus erioglaucinhaltigem (0,0002—0,023-m.) 0,1-m. Zn-Nitrat und -Chlorid und 40% der äquivalenten Menge an 0,2-n. NaOH untersucht. Sie sind blau, wie die überstehenden Lösungen. Das durch freie Sedimentation erreichte Volumen ist bei hohen Farbstoffkonzentrationen am kleinsten, im Gegensatz zu Helvetiablau und Naphtolgelb. Das Elektronenmikroskop zeigt unregelmässiges blättriges Material.

Der Erioglaucingehalt des Bodenkörpers nimmt mit zunehmender Konzentration der überstehenden Lösung zu (Fig. 4). Bei 0,007-m. erreicht er mit n — 0,147 ZnErioglaucin/$Zn(OH)_{2A}$ einen Sättigungswert, d.h. bei einer Zusammensetzung von 6,8 $Zn(OH)_2$. 1 ZnEgl. Die Sättigung wird bei ähnlicher Konzentration erreicht wie bei den Hydroxydflavianaten. Der Umwandlung in anorganische Hydroxysalze nach zu schliessen, sind auch die Beständigkeiten der beiden ähnlich; die der Hydroxyderioglaucinate scheint eher geringer zu sein. Die Sättigungskonzentration liegt bei Fällungen aus $ZnCl_2$ etwas höher als bei solchen aus $Zn(NO_3)_2$.

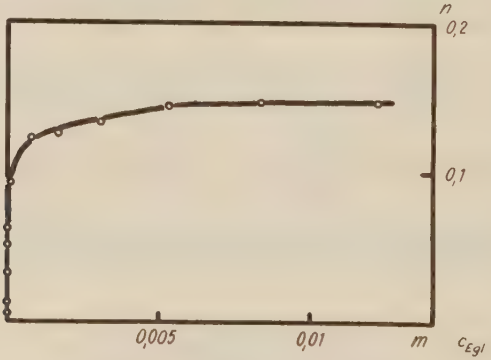
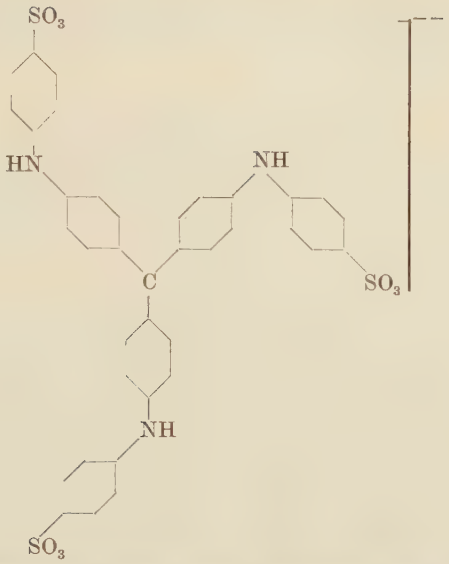


Fig. 4.
Erioglaucingehalt des Bodenkörpers in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung.

Ein ausgewaschenes Präparat aus dem Sättigungsgebiet ergab das Röntgendiagramm einer α-Form mit ca. 27 Å Schichtabstand (Fig. 5a); der Durchmesser des Erioglaucinations ist von der Grössenordnung 20 Å.

3. *Helvetiablau*[7]).



Reinigung und Bestimmung dieses Fuchsin-Farbstoffes erfolgten ähnlich wie bei Erioglaucin. Die erreichte Anreicherung war jedoch wesentlich schlechter als dort. Zur kolorimetrischen Bestimmung wurde Filter 5 gebraucht. Die angesäuerten Proben müssen sofort gemessen werden, da ihre Extinktion langsam abfällt, wohl zufolge von Koagulation der Farbsäure.

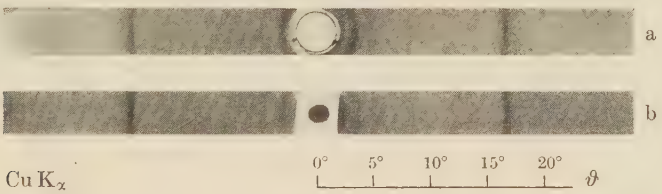


Fig. 5.

Debye-Scherrer-Diagramme der Einschlussverbindungen von
a) Erioglaucin (7 $Zn(OH)_2$, 1 Zn-Egl.; $c' \sim 27$ Å), b) Helvetiablau ($c' \sim 26$ Å).

Die Hydroxysalze wurden wie bei Erioglaucin durch Fällen erhalten; Helvetiablau war in der Ausgangslösung 0,0014 bis 0,01-m. Die Bindung des organischen Ions ist hier von allen untersuchten Substanzen weitaus am stärksten; bis zu einer Ausgangskonzentration von etwa 0,004-m. sind die Lösungen über dem tiefblauen Bodenkörper völlig farblos. Der Farbstoff lässt sich auch nicht mit Wasser auswaschen, doch bildet das Hydroxysalz hierbei leicht kolloidale Lösungen. Diese flocken beim Stehen aus; die Fällung unterscheidet sich jedoch röntgenographisch nicht vom Rest. Die gefällte Menge Helvetiablau scheint mit steigender Anfangskonzentration desselben einem Sättigungswert zuzustreben, doch wurde dieser nicht erreicht. Aus $Zn(NO_3)_2$ ist auch hier die Farbstoffaufnahme grösser als aus $ZnCl_2$. Das Sedimentationsvolumen steigt mit der Farbstoffmenge an.

[7]) Die Stellung der SO_3-Gruppen scheint noch unsicher.

Das Röntgendiagramm der 1 Woche gealterten Fällungen (ausgewaschen) ist demjenigen der Hydroxyd-Erioglaucinate zum Verwechseln ähnlich und gibt ebenfalls einen Schichtabstand von ca. 27 Å. Bis zur niedrigsten Helvetiablau-Konzentration sinkt er nur um etwa 1 Å ab (Fig. 5b).

Zusammenfassung.

1. Durch unvollständiges Fällen von $Zn(NO_3)_2$ mit NaOH in Gegenwart von Salzen organischer Säuren (Nitrophenole, Carbonsäuren, Sulfonsäuren) wurden basische Zinksalze dieser Säuren erhalten. Der Anteil des organischen Salzes an diesen Verbindungen beträgt etwa 50 Gewichtsprozente.

2. Die frischen Fällungen erwiesen sich röntgenographisch als α-Formen (nur 00l und hk0), ausgenommen das zuerst amorphe Benzolsulfonat und das von Anfang an besser kristalline Pikrat. Es handelt sich um fehlgeordnete Doppelschichtverbindungen, in denen zwischen hexagonalen $Zn(OH)_2$-Schichten als konstantes Bauelement das organische Material in variabler Schichtdicke eingelagert ist.

3. Beim Stehen der Niederschläge unter der Mutterlauge können sie kontinuierlich vollkommener kristallin werden, aber auch über die Lösung in vollkristalline organische Hydroxysalze übergehen, eventuell auch in rein anorganische. Einzig die α-Verbindungen der höhermolekularen Farbstoffe veränderten sich nicht merklich.

4. Über die beobachteten Zinkhydroxydverbindungen orientiert die folgende Tab.:

Verbindung	Formel (ca.)	Schichtabstand c′ (Å)
α_1-o-Nitrophenolat . . .		ca. 20
α_2-p-Nitrophenolat . . .		14,9
vollkrist. p-Nitrophenolat	$Zn(p\text{-}Nitr.)_2$, 4 $Zn(OH)_2$	11,4
vollkrist. Pikrat	$Zn(Pikr.)_2$, 5 $Zn(OH)_2$	18,2
α_2-Benzoat		19,4
α_{1-2}-Salicylat		16,5
vollkrist. Salicylat . . .		12,8
α_2-Benzolsulfonat . . .		15,8
α_2-Erioflavinat		20,6
α_2-Erioglaucinat	$Zn(Er.\ gl.)_2$, 6,8 $Zn(OH)_2$	27
α_2-Helvetiablau-Verb. . .		27—28

Lebenslauf

Am 27. Juni 1921 wurde ich in Uebeschi bei Thun als Sohn der Elisabeth geb. Bähler und des Gottfried Bürki geboren.

Nach 8-jähriger Primarschulzeit besuchte ich während 2 Jahren die Sekundarschule Thierachern. Nach kurzem Welschlandaufenthalt trat ich in die Abteilung für Chemie am Technikum Burgdorf ein. Im Frühjahr 1941, nachdem ich die Diplomprüfung als Techniker bestanden hatte, begann ich meine Studien an der Philosophischen Fakultät der Universität Bern. Von Herbst 1946 bis Herbst 1949 arbeitete ich am Institut für Anorganische und Physikalische Chemie an meiner Dissertation. Zu Beginn dieser 3 Jahre war ich daselbst Volontär-, später Halbassistent. Seit Herbst 1949 bin ich am Mineralogischen Institut als Assistent der „Fritz-Hoffmann-La-Roche-Stiftung" tätig.